

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年6月27日 (27.06.2002)

PCT

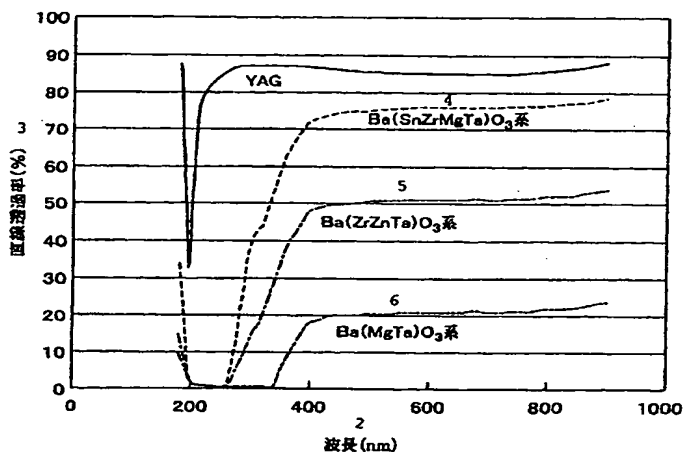
(10) 国際公開番号  
WO 02/49984 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/00 特願 2000-398779  
2000年12月27日 (27.12.2000) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/11096 特願 2001-355097  
2001年11月20日 (20.11.2001) JP
- (22) 国際出願日: 2001年12月18日 (18.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-387730 2000年12月20日 (20.12.2000) JP  
特願 2000-395522 2000年12月26日 (26.12.2000) JP  
特願 2000-395545 2000年12月26日 (26.12.2000) JP  
特願 2000-398730 2000年12月27日 (27.12.2000) JP  
特願 2000-398757 2000年12月27日 (27.12.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒617-8555 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中伸彦 (TANAKA, Nobuhiko) [JP/JP]. 樋口之雄 (HIGUCHI, Yukio) [JP/JP]. 勝部正嘉 (KATSUBE, Masayoshi) [JP/JP]. 須部 満 (SUBE, Mitsuru) [JP/JP]; 〒617-8555 京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式会社 村田製作所 知的財産グループ内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: TRANSPARENT CERAMIC AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 透光性セラミックスおよびその製造方法、ならびに光学素子



1 透過率の波長依存性 (厚み 0.4 mm)

- 1...DEPENDENCE OF TRANSMITTANCE  
ON WAVELENGTH (THICKNESS: 0.4 mm)
- 2...WAVELENGTH (nm)
- 3...RECTILINEAR TRANSMITTANCE
- 4...Ba(SnZrMgTa)O<sub>3</sub> SYSTEM
- 5...Ba(ZrZnTa)O<sub>3</sub> SYSTEM
- 6...Ba(MgTa)O<sub>3</sub> SYSTEM

(57) Abstract: A transparent ceramic which is represented by the general formula I: Ba{(Sn<sub>0</sub>Zr<sub>1-0</sub>)<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Ta<sub>z</sub>}<sub>v</sub>O<sub>w</sub>, the general formula II: Ba(Zr<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Ta<sub>z</sub>)<sub>v</sub>O<sub>w</sub>, or the general formula III: Ba{(Sn<sub>0</sub>Zr<sub>1-0</sub>)<sub>x</sub>(Zn<sub>0</sub>Mg<sub>1-0</sub>)<sub>y</sub>Nb<sub>z</sub>}<sub>v</sub>O<sub>w</sub>, and exhibits a refractive index of 1.9 or more and ferroelectricity; and a method for preparing the transparent ceramic which comprises forming a ceramic raw material powder for the transparent ceramic together with a binder, burying the resultant formed product in a ceramic powder having the same composition as that of the above ceramic raw material powder, subjecting the formed product in the ceramic powder to a treatment for removing the binder, and firing the resultant formed product buried in the ceramic powder in an atmosphere having an oxygen concentration higher than that of an atmosphere during the removal of the binder.

[続葉有]



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

透光性セラミックス用のセラミックス原料粉末をバインダと共に成形し、得られた成形体を前記セラミックス原料粉末と同組成のセラミックス粉末中に埋め込む。この状態で脱バインダ処理した後、脱バインダ時の酸素濃度よりも高い酸素濃度の雰囲気中で焼成する。これによって、一般式I:  $\text{Ba}[(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z]_v\text{O}_w$ 、一般式II:  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z)_v\text{O}_w$ 、一般式III:  $\text{Ba}[(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x(\text{Zn}_t\text{Mg}_{1-t})_y\text{Nb}_z]_v\text{O}_w$ で表され、屈折率1.9以上、常誘電性を示す透光性セラミックスを得る。

## 明細書

## 透光性セラミックスおよびその製造方法、ならびに光学素子

## 5 技術分野

本発明は、高い屈折率を有し、常誘電性を示す透光性セラミックスおよびその製造方法、ならびに、この透光性セラミックスを用いた光学素子に関するものである。

## 背景技術

10 従来、光学素子の光学部品材料としては、たとえば特開平5-107467号公報や特開平9-245364号公報に記載されているように、ガラス、プラスチック、ニオブ酸リチウム( $\text{LiNbO}_3$ )等の単結晶が用いられている。

ガラスやプラスチックは、光透過率が高く、素子形状の加工が容易であることから、レンズ等の光学部品に用いられている。また、 $\text{LiNbO}_3$ の単結晶は、その電気化学的  
15 特性と複屈折を利用して、光導波路などの光学部品に用いられている。このような光学部品を用いた光ピックアップ等の光学素子では、さらなる小型化や薄型化が要求されている。

ところが、従来のガラスは、その屈折率が1.9に満たないことから、それを用いた光学部品や光学素子においては、小型化や薄型化に限界がある。また、プラスチックは、  
20 耐湿性が悪く、その上、屈折率が低く、複屈折があるため、入射光を効率よく透過、集光させることが難しかった。さらに、 $\text{LiNbO}_3$ 等の単結晶は、たとえば屈折率=2.3と高いものの、複屈折があるため、レンズ等の光学部品には用いることが難しく、利用用途が限定されている。

## 25 発明の開示

本発明の透光性セラミックスは、上述の課題を解決するために、屈折率が1.9以上であり、常誘電体であることを特徴としている。

ここで、常誘電体とは、電界が印加されても誘電率が実質的に変化しないものであり、よって、複屈折を生じないものである。すなわち、本発明の透光性セラミックスは、常

誘電体であり、多結晶耐であることから複屈折を生ぜず、複屈折を有する単結晶に比べてその応用範囲が広範であり、レンズ等の光学部品に適用できる。その上、その屈折率が1.9以上であるので、比較的小さな寸法で、光学部品の小型化を図ることができる。

- 5      さらに言えば、本発明の透光性セラミックスは、セラミックスであるので、プラスチック等に比べて耐湿性に優れている。なお、本発明において、「透光性セラミックス」は、透光性(特に光の直線透過率が20%以上)を有する多結晶体(多数の結晶微粒子の緻密な集合体)を意味する。

- 10      また、本発明は、セラミックス原料粉末とバインダとを所定形状に成形してなる未焼成のセラミックス成形体を、セラミックス原料粉末と実質的に同組成のセラミックス粉末と接するように配し、この状態で前記未焼成のセラミックス成形体を焼成して、透光性セラミックスを得る、透光性セラミックスの製造方法を提供する。

- 15      本発明の透光性セラミックスの製造方法によれば、セラミックス原料粉末をバインダと共に成形した成形体を、セラミックス原料粉末と実質的に同組成の粉末に接するように配置し、この状態でセラミックス成形体を焼成するので、セラミックス成形体中の揮発成分が焼成時に揮発するのを抑制することができ、組成ズレが小さく、特に、屈折率が1.9以上であり、常誘電性を示す透光性セラミックスを安定的に得ることができる。

- 20      なお、「セラミックス原料粉末と実質的に同組成のセラミックス粉末」とは、透光性セラミックスを形成するためのセラミックス原料粉末を構成する複数の元素(酸素を除く)のうち少なくとも1種の元素と同様の元素を含むセラミックス粉末である。特に、このセラミックス粉末は、セラミックス原料粉末を構成する複数の元素をすべて含んでいることが望ましい。

- 25      さらに、本発明は、本発明の透光性セラミックスを光学部品として用いた光学素子を提供する。

つまり、本発明の透光性セラミックスは、屈折率が1.9以上であり、常誘電体であるので、これをレンズ、プリズム、光路調整板等の光学部品として利用した光学素子の光学特性を向上させることができると共に、この光学素子の小型化を図ることができる。

### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の $\text{Ba}\{(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z\}_v\text{O}_w$ 系透光性セラミックスの三元組成図である。

5 第2図は、本発明の $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z)_v\text{O}_w$ 系透光性セラミックスの三元組成図である。

第3図は、本発明の $\text{Ba}\{(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x(\text{Zn}_t\text{Mg}_{1-t})_y\text{Nb}_z\}_v\text{O}_w$ 系透光性セラミックスの三元組成図である。

10 第4図は、 $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックス等についての透過率の波長依存性を示すグラフである。

第5図は、 $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックス等の透過率の厚み依存性を示すグラフである。

第6図は、本発明の透光性セラミックスを用いた光学部品の一例を示す模式図である。

15 第7図は、本発明の透光性セラミックスについて、焼成雰囲気中の酸素濃度と透過率の関係を示すグラフである。

第8図は、本発明のNi含有 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスについて、その直線透過率の波長依存性を示したグラフである。

20 第9A図は、本発明の第1組成系(試料番号35)の透光性セラミックスについて、その直線透過率の波長依存性(波長200~800nm)を示したグラフ、第9B図は同透光性セラミックスについての波長200~10,000nmの波長依存性をそれぞれ示す。

第10図は、本発明の第1組成系(試料番号35)の透光性セラミックスについて、そのTEモードにおける屈折率測定データの一例を示したグラフである。

25 第11図は、本発明の第2組成系(試料番号13-2)の透光性セラミックスについて、その直線透過率の波長依存性を示したグラフである。

第12図は、本発明の第2組成系(試料番号13-2)の透光性セラミックスについて、その屈折率の波長依存性を示したグラフである。

第13図は、本発明の第3組成系(試料番号12-5)の透光性セラミックスについて、その直線透過率の波長依存性を示したグラフである。

第14図は、本発明の応用例1に基づく光ピックアップ装置の概略構成図である。

第15A図は、本発明の応用例2に基づく平板光学素子の全体概略断面図であり、第15B図は同平板光学素子のレンズ部の概略図である。

5 第16図は、本発明の応用例2に基づく平板光学素子の一製造工程を示す概略斜視図である。

第17図は、本発明の応用例2に基づく平板光学素子の他の一製造工程を示す概略斜視図である。

第18図は、本発明の応用例2に基づく平板光学素子の概略斜視図である。

第19図は、本発明の応用例2に基づく他の平板光学素子の概略斜視図である。

10 第20図は、本発明の応用例2に基づくさらに他の平板光学素子の概略斜視図である。

第21図は、本発明の応用例3に基づく光導波管の概略構成図である。

第22図は、本発明の応用例3に基づく光導波管の一製造工程を示す概略斜視図である。

15 第23A図は、本発明の応用例3に基づく他の光導波管の概略断面図、第23B図は、応用例3に基づく光導波管の概略断面図である。

20 第24A図は、本発明の応用例3に基づく光導波管を正面から見たときの屈折率分布を示す模式図、第24B図は同光導波管の厚み方向に見たときの屈折率分布を示すグラフ、第24C図は同光導波管の幅方向に見たときの屈折率分布を示すグラフである。

第25図は、本発明の応用例3に基づく他の光導波管の概略斜視図である。

第26図は、本発明の応用例3に基づく他の光導波管の一製造工程を示す概略斜視図である。

25 第27図は、本発明の応用例4に基づくエレクトロルミネッセンス素子の概略断面図である。

第28図は、本発明の応用例5に基づく音響光学素子の概略斜視図である。

第29図は、本発明の応用例5に基づく音響光学素子の一製造工程を示す概略斜視図である。

第30図は、本発明の応用例5に基づく音響光学素子の他の一製造工程を示す概略

斜視図である。

第31図は、本発明の応用例6に基づくロッドレンズの概略側面図である。

発明を実施するための最良の形態

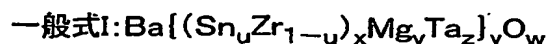
- 5 本発明の透光性セラミックスは、屈折率1.9以上を有し、常誘電体である。この透光性セラミックスは、結晶微粒子(グレイン)の緻密な集合体である多結晶体である。また、特に、粒内気孔や粒界気孔が面積比率で0.1%以下(さらには0.01%以下)と極めて少なく、さらには異質物が極めて少ない。

- 10 その結果、本発明の透光性セラミックスは、光の直線透過率20%以上、さらには50%以上を達成でき、そのうえ、屈折率1.9以上、さらには2.0以上、さらには2.1以上と高い屈折率を有し、さらに複屈折を有しない、という優れた光学特性を発揮する。

- この透光性セラミックスは、代表的には、一般式:  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型結晶相からなる酸化物多結晶体を主結晶相とするものである。一般式中、“A”は、ペロブスカイト型結晶相のAサイト元素、“B”はペロブスカイト型結晶相のBサイト元素を示す。なお、前記のペロブスカイト型結晶相には、複合ペロブスカイト型結晶相が含まれる。

- 上記一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型結晶相としては、本発明の第1組成系ペロブスカイト型結晶相として、Aサイト元素にバリウム、Bサイト元素にマグネシウムおよびタンタルを含む  $Ba(Mg, Ta)O_3$  系の複合ペロブスカイト型結晶相が挙げられる。
- 20 特に、本発明の第1組成系ペロブスカイト型結晶相としては、前記の組成にBサイト元素としてさらにスズおよびジルコニウムを含んだ  $Ba[(Sn, Zr)(Mg, Ta)]O_3$  系の複合ペロブスカイト型結晶相が好ましい。

本発明の第1組成系のペロブスカイト型結晶相においては、これを、



- 25 (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq u \leq 1.00$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、 $w$ は任意)

と表したとき、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、それぞれ点A( $x=0.40$ ,  $y=0.23$ ,  $z=0.37$ )、点B( $x=0$ ,  $y=0.39$ ,  $z=0.61$ )、点C( $x=0$ ,  $y=0.27$ ,  $z=0.73$ )、点D( $x=0.40$ ,  $y=0.11$ ,  $z=0.49$ )で囲まれた範囲以内(ただし、点Aと点Bを結ぶ線上は除く)にあることが好ましい。

第1図は、一般式I:  $\text{Ba}\{(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z\}_v\text{O}_w$  (ただし、 $x+y+z=1$ ,  $0 \leq u \leq 1$ ,  $1.000 \leq v \leq 1.050$ ,  $w$ は任意の数)で表される複合ペロブスカイト型結晶相における $x$ 、 $y$ 、 $z$ の組成範囲を示す三元組成図である。

第1図において、点A(0.40, 0.23, 0.37)、点B(0.39, 0.61, 0.00)、点C(0.27, 0.73, 0.00)、点D(0.40, 0.11, 0.49)の各点を結んだ四角形ABCDで囲まれた領域(境界線BC、境界線CDおよび境界線DA上を含み、境界線AB上は含まない。)にある組成を有する透光性セラミックスは、直線透過率20%以上を有し、屈折率は2.0以上、特に2.07前後の高い値を有する。

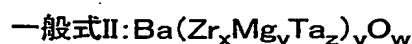
そして、前記一般式Iにおいて、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点E( $x=0.400$ ,  $y=0.210$ ,  $z=0.390$ )、点F( $x=0.125$ ,  $y=0.325$ ,  $z=0.550$ )、点G( $x=0.125$ ,  $y=0.290$ ,  $z=0.585$ )、点H( $x=0.400$ ,  $y=0.170$ ,  $z=0.430$ )で囲まれた範囲以内にあることがさらに好ましい。

この点E(0.400, 0.210, 0.390)、点F(0.125, 0.325, 0.550)、点G(0.125, 0.290, 0.585)、点H(0.400, 0.170, 0.430)の各点を結んだ四角形EFGHで囲まれた領域(各点を結ぶ線を含む)の組成を有する透光性セラミックスは、直線透過率が50%以上を有し、屈折率は同じく2.07前後の高い値を示す。

すなわち、本発明の第1組成系の透光性セラミックスは、直線透過率および屈折率において高い光学特性値を示し、詳しくは後述するが、常誘電性を示し、複屈折も生じない。

また、上記一般式 $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶相としては、本発明の第2組成系のペロブスカイト型結晶相として、Aサイト元素にバリウム、Bサイト元素に亜鉛およびタンタルを含む $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系複合ペロブスカイト型結晶相が挙げられる。特に、本発明の第2組成系のペロブスカイト型結晶相としては、前記の組成にBサイト元素としてさらにジルコニウムを含んだ $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系複合ペロブスカイト型結晶相が好ましい。

本発明の第2組成系ペロブスカイト型結晶相においては、これを、



(ただし、 $x+y+z=1$ ,  $0 \leq u \leq 1.00$ ,  $1.00 \leq v \leq 1.050$ ,  $w$ は任意)

と表したとき、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点A( $x=0.01$ ,  $y=0.29$ ,  $z=0.70$ )、点B( $x=0.06$ ,  $y$



=0.29, z=0.65)、点C(x=0.06, y=0.36, z=0.58)、点D(x=0.01, y=0.36, z=0.63)で囲まれた範囲以内にあることが好ましい。

第2図は、一般式II:  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z)_v\text{O}_w$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq u \leq 1.00$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.050$ 、 $w$ は任意)で表される複合ペロブスカイト型結晶相におけるx、y、zの組成範囲を示す三元組成図である。

第2図において、点A(0.01, 0.29, 0.70)、点B(0.06, 0.29, 0.65)、点C(0.06, 0.36, 0.58)、点D(0.01, 0.36, 0.63)の各点を結んだ四角形ABCDで囲まれた領域(各境界線上を含む)にある組成を有する透光性セラミックスは、直線透過率20%以上を有し、屈折率は2.0以上、特に2.1前後の高い値を示す。

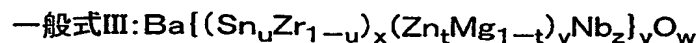
そして、前記一般式IIIにおいて、x、y、zは、点E(x=0.020, y=0.300, z=0.680)、点F(x=0.050, y=0.300, z=0.650)、点G(x=0.050, y=0.350, z=0.600)、点H(x=0.020, y=0.350, z=0.630)で囲まれた範囲以内にあることがさらに好ましい。

この点E(0.020, 0.300, 0.680)、点F(0.050, 0.300, 0.650)、点G(0.050, 0.350, 0.600)、点H(0.020, 0.350, 0.630)の各点を結んだ四角形EFGHで囲まれた領域(各点を結ぶ線上を含む)の組成を有する透光性セラミックスは、直線透過率50%以上、屈折率2.1前後の高い値を示す。

すなわち、本発明の第2組成系の透光性セラミックスは、本発明の第1組成系の透光性セラミックスと同様、直線透過率および屈折率において高い光学特性値を示す。さらに、詳しくは後述するが、常誘電性を示し、複屈折も生じない。

また、上記一般式 $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶相としては、本発明の第3組成系の透光性セラミックスとして、Aサイト元素にバリウム、Bサイト元素にマグネシウムおよびニオブを含んだ $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系複合ペロブスカイト型結晶相が挙げられる。特に、本発明の第3組成系のペロブスカイト型結晶相としては、前記の組成にBサイト元素としてさらにスズ、ジルコニウム、亜鉛をさらに含んだ $\text{Ba}\{(\text{Sn}, \text{Zr})(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Nb}\}\text{O}_3$ 系複合ペロブスカイト型結晶相が好ましい挙げられる。

本発明の第3組成系ペロブスカイト型結晶相においては、これを、



(ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq t \leq 1.00$ 、 $0 \leq u \leq 1.00$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.450$ 、 $w$ は任

意)

と表したとき、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、それぞれ、点A( $x=0.25$ ,  $y=0.35$ ,  $z=0.40$ )、点B( $x=0$ ,  $y=0.35$ ,  $z=0.65$ )、点C( $x=0$ ,  $y=0.20$ ,  $z=0.80$ )、点D( $x=0.10$ ,  $y=0.10$ ,  $z=0.80$ )、点E( $x=0.55$ ,  $y=0.10$ ,  $z=0.35$ )、点F( $x=0.35$ ,  $y=0.30$ ,  $z=0.35$ )、点G( $x=0.30$ ,  $y=0.30$ ,  $z=0.40$ )で囲まれた範囲以内にあることが好ましい。

第3図は、一般式II:  $\text{Ba}\{(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x(\text{Zn}_t\text{Mg}_{1-t})_y\text{Nb}_z\}_v\text{O}_w$  (ただし、 $x+y+z=1$ ,  $0 \leq t \leq 1.00$ ,  $0 \leq u \leq 1.00$ ,  $1.00 \leq v \leq 1.450$ ,  $w$ は任意)で表される複合ペロブスカイト型結晶相における $x$ 、 $y$ 、 $z$ の組成範囲を示す三元組成図である。

第3図において、点A(0.25, 0.35, 0.40)、点B(0, 0.35, 0.65)、点C(0, 0.20, 0.80)、点D(0.10, 0.10, 0.80)、点E(0.55, 0.10, 0.35)、点F(0.35, 0.30, 0.35)、点G(0.30, 0.30, 0.40)の各点を結んだ多角形ABCDEFGで囲まれた領域(各境界線上を含む)にある組成を有する透光性セラミックスは、直線透過率20%以上、屈折率2.0以上、特に2.13前後の高い値を示す。

そして、前記一般式IIIにおいて、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点H( $x=0.250$ ,  $y=0.300$ ,  $z=0.450$ )、点I( $x=0.050$ ,  $y=0.300$ ,  $z=0.650$ )、点J( $x=0.150$ ,  $y=0.200$ ,  $z=0.650$ )、点K( $x=0.350$ ,  $y=0.200$ ,  $z=0.450$ )で囲まれた範囲以内にあることがさらに好ましい。

この点H(0.250, 0.300, 0.450)、点I(0.050, 0.300, 0.650)、点J(0.150, 0.200, 0.650)、点K(0.350, 0.200, 0.450)の各点を結んだ四角形HIJKで囲まれた領域(各点を結ぶ線上を含む)の組成を有する透光性セラミックスは、直線透過率50%以上となり、屈折率2.13前後の高い値を示す。

すなわち、本発明の第3組成系の透光性セラミックスは、本発明の第1組成系の透光性セラミックス、第2組成系の透光性セラミックスと同様、直線透過率および屈折率において高い光学特性値を示す。さらに、詳しくは後述するが、常誘電性を示し、複屈折も生じない。

本発明の第1組成系、第2組成系、第3組成系の透光性セラミックスにおいては、さらに、鉄、コバルト、ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を、酸化物多結晶体に対して1.2モル%以下含有することが好ましい。すなわち、鉄、コバ

ルト、ニッケルの鉄族金属を1.2モル%以下有することにより、必要に応じた吸光特性(各波長毎の光透過特性や光吸収特性)を調整できる。

なお、本発明の透光性セラミックスにおいては、その酸化物多結晶中に、環境への負荷が大きいとされる鉛を含有しないことが好ましい。すなわち、本発明の透光性セラミックスは、PLZT系( $\text{PbTiO}_3$ — $\text{PbZrO}_3$ 系)の透光性セラミックスに対して、複屈折を有しない点で有利であるばかりか、鉛を含有しない点でも有利である。

これらの透光性セラミックスの代表的な製造方法としては、セラミックス原料粉末とバインダとを所定形状に成形してなる未焼成のセラミックス成形体を、セラミックス原料粉末と実質的に同組成のセラミックス粉末と接するように配し、この状態で未焼成のセラミックス成形体を焼成することによって得る、といった手法が挙げられる。ここで、未焼成のセラミックス成形体は、セラミックス粉末中に埋め込んだ状態で焼成することが特に好ましい。

すなわち、セラミックス成形体中の揮発成分の揮発によるセラミックス成形体の組成変動を抑えることができるように、セラミックス成形体をセラミックス原料粉末と接するように配することによって、屈折率が1.9以上であり、常誘電性を示す透光性セラミックスを安定的に得ることができる。

なお、セラミックス原料粉末と実質的に同組成のセラミックス粉末としては、セラミックス原料粉末を構成する複数の元素(酸素を除く)のうち少なくとも1種の元素と同様の元素を含むセラミックス粉末であってよいが、特に、このセラミックス粉末は、セラミックス原料粉末を構成する複数の元素をすべて含んでいることが好ましい。このとき、セラミックス粉末中の各元素の含有比率は、セラミックス原料粉末における各元素の含有比率と異なってもよいが、セラミックス原料粉末における各元素の含有比率とほぼ同等の含有比率であることがさらに好ましい。

また、未焼成のセラミックス成形体を、バインダを除去し得る温度まで、酸化性雰囲気中にて昇温し、バインダを除去した後は、酸化性雰囲気における酸素濃度よりも高い酸素濃度で焼成することが好ましい。たとえば、バインダの除去までを大気雰囲気中で行った場合には、その後のセラミックス成形体の焼成処理は、酸素濃度90体積%以上、さらには95体積%以上、さらには98体積%以上の酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。これによって、屈折率1.9以上であり、常誘電性を示す透光性セラミ

ックスを、さらに安定的に得ることができる。

本発明の光学素子は、本発明の透光性セラミックスを光学部品として用いた光学素子にも向けられる。すなわち、本発明の透光性セラミックスは、レンズ、プリズム、光路長調整板等の光学部品として利用価値が高く、この光学部品を備えた光学素子としては、たとえば、光ピックアップ、平板光学素子、光学的発振素子、光導波管、エレクトロルミネッセンス素子、音響光学素子、ロッドレンズ等が挙げられる。

これらの光学素子は、本発明の透光性セラミックスを用いた光学部品を構成部品として含んでいるので、小型かつ高性能の光学素子を構成することができる。

次に、本発明の透光性セラミックスおよびその製造方法、ならびにこの透光性セラミックスを用いた光学素子について、実施例をもとに説明する。

#### 実施例1

原料粉末として、高純度の $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgCO}_3$ および $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を準備した。続いて、上記各原料を、 $\text{Ba}\{(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z\}_v\text{O}_w$ において、 $u=0.67$ 、 $x=0.16$ 、 $y=0.29$ 、 $z=0.55$ 、 $v=1.02$ となるようにそれぞれ秤量し、一緒にボールミルで16時間湿式混合して、混合物を得た。なお、 $w$ については、焼成後において、ほぼ3となっていた。また、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ については、 $x+y+z=1.00$ の関係を満たすものである。

この混合物を乾燥した後、 $1300^\circ\text{C}$ で3時間仮焼して仮焼物を得た。この仮焼物を水および有機バインダと共に、ボールミルに入れ、16時間湿式粉碎した。ここで、有機バインダとしては、結合剤としての機能を備え、かつ、焼結時に、焼結温度に達する前に、大気中でたとえば $500^\circ\text{C}$ 程度で大気中の酸素と反応して炭酸ガスや水蒸気等にガス化して消失するものであればよく、たとえばエチルセルロース等が挙げられる。

次に、この粉碎物を乾燥した後、50メッシュの網(篩)を通して造粒してセラミックス原料粉末を得た後、このセラミックス原料粉末を $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し、直径30mm、厚さ1.8mmの円板状のセラミックス成形体を得た。

次いで、このセラミックス成形体を、セラミックス原料粉末と同組成のセラミックス粉末中に埋め込んだ。ここで、セラミックス原料粉末と同組成のセラミックス粉末は、上記セラミックス成形体と全く同組成となるように調製したものを焼成し、得られた焼成物を

粉碎したものである。このセラミックス粉末は、特に透光性を備えていなくともよい。なお、このセラミックス粉末は、上記セラミックス成形体の構成元素と同一の構成元素を含んでいればよいが、その組成比が相違していても構わない。

次に、セラミックス粉末中に埋め込んだ未焼成のセラミックス成形体を、焼成炉中において、まず、大気雰囲気中にて、加熱し、昇温させ、セラミックス成形体に含まれる有機バインダが消失する温度領域まで昇温した。脱バインダ後、昇温させながら上記大気雰囲気に酸素を注入して酸素濃度を大気中の酸素濃度から上昇、たとえば90% (容量%)に設定して、焼成炉中の焼成雰囲気を調整した。その後、上記焼成雰囲気を維持して、たとえば1600℃の焼成温度まで焼成炉内を昇温し、その焼成雰囲気および焼成温度を維持しながら20時間、セラミックス成形体を焼成して焼結体を得た。このようにして、複合ペロブスカイト型結晶構造を主結晶相とする透光性セラミックスが得られた。

このようにして得られた焼結体は、X線回折(XRD)による分析の結果、Ba(Mg, Ta) $O_3$ 系の結晶構造を有することが確認された。ここで、Baは、複合ペロブスカイト型結晶構造のAサイトに、また、MgとTaとがBサイトに入るが、これはそれらのイオン半径から制約されるものである。

焼成温度および焼成時間については、用いる原料組成により設定されるが、上記組成では1550℃～1650℃の範囲内で、焼成時間を10時間以上焼成すればよい。この条件にて焼成すれば、光学特性に優れた透光性セラミックスが得られる。

なお、得られた焼結体は、物理的研磨方法である研磨剤を用いて鏡面研磨し、厚さ0.4mmに仕上げた。

次に、得られたBa(Sn, Zr, Mg, Ta) $O_3$ 系透光性セラミックスの直線透過率と屈折率をそれぞれ測定した。ここで、直線透過率は、島津製分光光度計(UV-200S)を用いて測定波長 $\lambda$ が180nm～900nmの範囲で測定し、また、屈折率は、プリズムカップラー(Metricon社製、MODEL 2010)を用い、測定波長 $\lambda$ が633nmで測定した。

さらに、得られた透光性セラミックスの厚みを0.2mm、0.4mm、1.0mmと変えて、直線透過率に関する厚み依存性の確認も行った。また、比較として、市販の光学用YAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット、 $Y_3Al_5O_{12}$ )の多結晶体を同様に加工

して、その直線透過率および屈折率をそれぞれ評価した。

上記試料および比較試料に関する直線透過率の測定結果を第4図に、厚み依存性の測定結果を第5図に示す。また、屈折率の測定値、およびその他の透光性材料の特性値を併せて表1に示す。

表1

種類	材料名	直線透過率 $\lambda = 630\text{nm}$	屈折率 $\lambda = 633\text{nm}$	複屈折の有無
単結晶	LiNbO <sub>3</sub>	80	2.3	有り
	LiTaO <sub>3</sub>	80	2.14	有り
多結晶	アルミナ	~70	1.76	無し
	YAG	83	1.82	無し
	PLZT	~70	2.5	有り
	Ba(Sn, Zr, Mg, Ta)O <sub>3</sub> 系	75	2.1	無し
光学用ガラス	—	90	1.5~1.8	無し
プラスチック	ポリメチルメタクリレート	92	1.49	有り
	ポリカーボネート	90	1.58	有り

\* YAG:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、PLZT:(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>

上記のBa(Sn, Zr, Mg, Ta)O<sub>3</sub>系透光性セラミックスの屈折率(n)は2.1であった。

ところで、直線透過率の測定時には、空気中から試料に対し垂直に光が入射する。このため、屈折率(n)が2.1の場合、試料の表面と背面とでの反射率の合計が23%となる。よって、上記試料の直線透過率の理論値(理論最大値)は77%である。

Ba(Sn, Zr, Mg, Ta)O<sub>3</sub>系透光性セラミックスでは、その直線透過率が試料の厚みによらずほぼ75%であり、理論値と同等の値を示した。このことは、試料の結晶内での欠陥がほとんどないことを示しており、この試料が光学部品として利用可能であることを裏付けている。

そして、このような試料であれば、表面にARコーと(反射防止膜: Anti-Reflection Coating)を施すことで、ほぼ100%の直線透過率を達成できる。一方、比較として挙げたYAG多結晶体の場合は、その直線透過率はほぼ理論値であるが、屈折率が1.8と低い。

以上のように、Ba(Sn, Zr, Mg, Ta)O<sub>3</sub>系透光性セラミックスは、YAG系透光性セ

ラミックスよりも屈折率が高く、かつ、直線透過率が高い。さらに、 $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスは、常誘電体の多結晶体であるため、複屈折を示さない。このような特性を全て満たす材料は、光学用途として利用されている材料(たとえば表1に示した本願発明以外の材料)にはなく、従来知られていないものであって、光学素子や光学部品の素材、第6図に示すように、特に、両凸レンズ10、両凹レンズ11、光路長調整板12、球状レンズ13等の用途用として有望なものである。

次に、焼成雰囲気中の酸素濃度の直線透過率に対する影響を調べた。

まず、焼成雰囲気中の酸素濃度を種々変えて、厚み0.4mmの $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスを作製した。続いて、得られた試料の直線透過率を調べた。その測定結果を第7図に示した。その結果から、焼成雰囲気中の酸素濃度としては、45%(直線透過率20%以上が得られる範囲)以上が好ましく、65%(透過率50%以上が得られる範囲)以上がより好ましく、さらに90%以上がより好ましいことが分かった。

なお、上記 $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスにおいては、ペロブスカイト型結晶相のAサイト元素の一部をSr、Ca等のアルカリ土類金属で置換してもよく、また、BサイトのTaの一部を、Sb、Nb、W等で置換してもよい。

## 実施例2

まず、原料粉末として、高純度の $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ および $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を準備した。続いて、これらの各原料を、 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Zn}_y\text{Ta}_z)_a\text{O}_w$ なる組成式において、 $x=0.03$ 、 $y=0.32$ 、 $z=0.65$ 、 $a=1.02$ 、となるようにそれぞれ秤量し、それらを一緒にボールミルで16時間湿式混合して混合物を得た。なお、wについては、焼成後において、ほぼ3となっていた。

次いで、この混合物を乾燥した後、 $1200^\circ\text{C}$ で3時間仮焼して仮焼物を得た。そして、この仮焼物を水および有機バインダと共に、ボールミルに入れ、16時間湿式粉碎した。この粉碎物を乾燥した後、50メッシュの網を通して造粒してセラミックス原料粉末を得た。その後、得られたセラミックス原料粉末を $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し、直径30mm、厚さ1.8mmの円板状のセラミックス成形体を得た。

次いで、実施例1と同様に、このセラミックス成形体を、セラミックス原料粉末と同組成のセラミックス粉末中に埋め込んだ。ここで、セラミックス原料粉末と同組成のセラミ

ックス粉末は、上記セラミックス成形体と全く同組成となるように調製したものを焼成し、得られた焼成物を粉碎したものである。このセラミックス粉末は、特に透光性を備えていなくともよい。なお、このセラミックス粉末は、上記セラミックス成形体の構成元素と同一の構成元素を含んでいればよいが、その組成比が相違していて構わない。

5 次に、セラミックス粉末中に埋め込んだ未焼成のセラミックス成形体を、焼成炉中において、まず、大気雰囲気中にて、加熱し、昇温させ、セラミックス成形体に含まれる有機バインダが消失する温度領域まで昇温した。その後、上記焼成雰囲気を維持して、1500℃の焼成温度まで昇温し、その焼成雰囲気および焼成温度を維持しながら10時間焼成した。なお、この組成の場合、焼成温度は1500℃～1600℃の範囲内、焼成時間は5時間以上であることが好ましい。そして、得られた焼結体を、研磨剤を用いて鏡面研磨し、厚さ0.4mmに仕上げて、 $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系の複合ペロブスカイト型結晶構造を主結晶相とする透光性セラミックスを得た。

この $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスについて、前記の実施例1と同様にして、直線透過率と屈折率をそれぞれ測定した。その直線透過率は50%であり、屈折率は2.1であった。

15 以上のように、実施例1の組成系とは相違する複合ペロブスカイト型結晶相を主結晶相とする組成系においても、高い直線透過率および高い屈折率を有する透光性セラミックスが得られた。

20 なお、上記実施例においては、ペロブスカイト型結晶相のAサイト元素の一部をSr、Ca等のアルカリ土類金属で置換してもよく、また、BサイトのTaの一部を、Sb、Nb、W等で置換してもよい。

### 実施例3

25 原料粉末として、高純度の $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{NiO}$ および $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を準備した。続いて、 $\text{NiO}$ を除く上記各原料を、 $\text{Ba}[(\text{Sn}_u \text{Zr}_{1-u})_x \text{Mg}_y \text{Ta}_z]_v \text{O}_w$ なる組成式において、 $u=1$ 、 $x=0.15$ 、 $y=0.29$ 、 $z=0.56$ 、 $v=1.02$ 、となる組成が得られるようにそれぞれ秤量し、一緒にボールミルで16時間湿式混合して混合物を得た。なお、 $w$ については、焼成後において、ほぼ3となっている。

次いで、この混合物を乾燥した後、大気中1300℃で3時間仮焼して仮焼物を得た。



そして、この仮焼物に対し、NiOをNiとして1.0モル%となるように添加し、この添加仮焼物を水および有機バインダと共に、ボールミルに入れ、16時間湿式粉碎した。引き続き、この粉碎物を乾燥した後、50メッシュの網を通して造粒し、セラミックス原料粉末を得た。また、得られたセラミックス原料粉末を $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し、  
5 直径30mm、厚さ1.8mmの円板状のセラミックス成形体を得た。

次いで、得られたセラミックス成形体を実施例1に記載したのと同様の条件にて焼成した後、得られた焼結体を、研磨剤を用いて鏡面研磨し、厚さ0.4mmに仕上げて、Ni含有の $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスを作製した。

なお、比較として、NiOを1.5モル%となるように添加した以外は、同様に作製した  
10 試料も作製した。

これらの試料について、実施例1と同様にして、直線透過率と屈折率をそれぞれ測定した。これらの試料はいずれも屈折率2.1であった。また、その直線透過率の波長依存性を第8図に示す。Niを1.0モル%含有する $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスは、第8図から明らかなように、 $\lambda = 400\text{nm}$ 、 $300\text{nm}$ に急峻な透過ピークが現  
15 れることが分かる。この波長帯は、短波長レーザとして有用な青紫色レーザ等の波長帯と一致しており、よって、この試料は、レーザ用の帯域透過フィルタとして利用価値が高い。

これに対して、Niを1.5モル%含有する $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスは、直線透過率が低くなる傾向にあった。

#### 実施例4

原料粉末として、高純度の $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$  および $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を準備した。続いて、上記各原料を、 $\text{Ba}(\text{Mg}_y\text{Ta}_z)_v\text{O}_w$ なる組成式において、 $y=0.33$ 、 $z=0.67$ 、 $v=1.03$ となる組成が得られるようにそれぞれ秤量した。この原料粉末を、実施例1と同様に  
25 して $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスを作製した。

得られた $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスの直線透過率を測定し、その結果を図4に併せて示した。その結果から、直線透過率は20%程度であり、 $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系透光性セラミックスより若干直線透過率が低くなっているが、反射防止膜を形成することにより、光学部品の素材として用いることが可能である。

なお、上記の各実施例では、未焼成のセラミックス成形体の成形法として加圧成形法を用いているが、上記のセラミックス原料粉末を含んだスラリーを用いた鑄込み成形等の湿式成形で成形体を作製してもよい。

さらに、上記の各実施例では、未焼成のセラミックス成形体をこのセラミックス成形体と同組成のセラミックス粉末と接するように配置させるために、セラミックス成形体をこのセラミックス成形体と同組成のセラミックス粉末中に埋め込んだ例を挙げたが、たとえば、セラミックス成形体と同組成の焼結体板やサヤ上にセラミックス成形体を配し、これを焼成してもよい。つまり、焼成体板を用いる場合には、焼成体板の上に成形体を載置すればよく、また、サヤを用いる場合には、そのサヤの中に成形体を載置すればよい。

#### 実施例5

本実施例では、一般式I:  $\text{Ba}[(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z]_v\text{O}_w$  (wは任意の数) で表される第1組成系の透光性セラミックスについてさらに詳細に説明する。

原料粉末として、高純度の  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgCO}_3$  および  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を準備した。そして、一般式I:  $\text{Ba}[(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z]_v\text{O}_w$  (wは任意の数) で表される、下記表I-1に示す各試料が得られるように、各原料粉末を秤量し、ボールミルで16時間湿式混合した。この混合物を乾燥させた後、 $1300^\circ\text{C}$  で3時間焼成し、仮焼物を得た。

この仮焼物を水および有機バインダと共にボールミルに入れ、16時間湿式粉碎した。有機バインダとしては、たとえばエチルセルローズが用いられる。エチルセルローズ以外でも、セラミックス成形体用の結合剤としての機能を備え、かつ焼結工程において焼結温度に達する前に、 $500^\circ\text{C}$  程度で大気中の酸素と反応して炭酸ガスや水蒸気等にガス化して消失するものであれば、有機バインダとして用いることができる。

上記粉碎物を乾燥させた後、50メッシュの網(篩)を通して造粒し、得られたセラミックス原料粉末を  $2000\text{kg}/\text{cm}^2$  の圧力で押圧することにより、直径30mm、厚さ2mmの円板状のセラミックス成形体を得た。

次に、未焼成のセラミックス成形体を前記セラミックス原料粉末と同組成の粉末中に埋め込んだ。ここで、同組成の粉末とは、未焼成のセラミックス成形体と同じ組成とな

るように調製した原料粉末を仮焼し、粉碎して得られたものである。この粉末により、未焼成のセラミックス成形体中の揮発成分が焼成時に揮発することを抑制することができる。

5 次に、上記粉末中に埋め込んだ未焼成のセラミックス成形体を焼成炉に入れ、大気雰囲気中で加熱し、バインダを除去した。引き続き、昇温しながら炉内に酸素を注入し、最高温度域の1600℃において、焼成雰囲気の酸素濃度を約98%まで上昇させた。この焼成温度および酸素濃度を維持し、上記セラミックス成形体を20時間焼成して焼結体、すなわち透光性セラミックスを得た。

10 なお、原料粉末の形態としては、特に酸化物、炭酸塩に限る必要はなく、最終の焼結体において、所望の特性を有する素子が得られるものであればよい。また焼成時の雰囲気を酸化性雰囲気としたが、このときの酸素濃度は、好ましくは90体積%以上、より好ましくは98体積%以上がよい。なおこのとき、残りの数%は大気成分、不活性ガス等であってもよい。また、焼成時にはHIPのように加圧をしていないため、全圧は1気圧以下となっており、加圧雰囲気下で実施する必要はない。

15 こうして得られた焼結体を鏡面加工し、厚さ0.4mmの円板状に仕上げて透光性セラミックスの試料とした。

次に、得られた試料のそれぞれについて、紫外から赤外の波長帯( $\lambda = 200 \sim 1000$ nm)における直線透過率ならびに屈折率を測定した。なお、紫外光領域から可視光領域での直線透過率の測定には、島津製分光光度計(UV-200S)を用い、赤外領域での直線透過率の測定には、ニコレー社製分光光度計(FT-IR Magna750)を用いた。また、屈折率および複屈折の測定には、Metricon社製プリズムカプラー(MODEL2010)を用いた。

上述の直線透過率および屈折率の測定結果を表I-1に示す。

表I-1(A)

試料 番号	u	x	y	z	v	1600°C焼成		1650°C焼成	
						直線透過率 (%)	屈折率	直線透過率 (%)	屈折率
						633(nm)	633(nm)	633(nm)	633(nm)
1	1.000	0.200	0.150	0.650	1.033	未焼結	—	未焼結	—
2	0.000	0.100	0.350	0.550	1.033	0.0	—	0.0	—
3	1.000	0.200	0.350	0.450	1.033	未焼結	—	未焼結	—
4	0.500	0.400	0.150	0.450	1.033	20.5	2.081	20.5	2.081
5	0.667	0.300	0.150	0.550	1.033	20.5	2.082	20.5	2.082
6	0.333	0.300	0.248	0.452	1.033	63.5	2.081	65.0	2.081
7	0.320	0.312	0.248	0.440	1.033	50.0	2.082	55.0	2.082
8	0.222	0.450	0.250	0.300	1.033	未焼結	—	未焼結	—
9	0.364	0.275	0.248	0.477	1.033	64.2	2.080	73.8	2.080
10	0.333	0.225	0.273	0.502	1.033	60.2	2.079	62.1	2.079
11	0.340	0.050	0.300	0.650	1.010	20.5	2.074	20.5	2.074
12	0.338	0.075	0.275	0.650	1.010	20.5	2.074	20.5	2.074
13	0.336	0.125	0.225	0.650	1.005	20.5	2.075	20.5	2.075
14	0.449	0.075	0.325	0.600	1.035	23.5	2.075	40.0	2.075
15	0.462	0.100	0.325	0.575	1.035	34.1	2.077	41.1	2.076
16	0.436	0.125	0.300	0.575	1.030	51.5	2.077	68.2	2.077
17	0.447	0.150	0.300	0.550	1.035	50.0	2.077	60.6	2.077
18	0.430	0.175	0.275	0.550	1.020	67.1	2.078	72.5	2.078
19	0.446	0.187	0.288	0.525	1.035	69.5	2.078	70.7	2.077
20	0.439	0.200	0.275	0.525	1.030	67.1	2.078	68.5	2.078
21	0.427	0.225	0.250	0.525	1.015	55.5	2.078	65.8	2.079
22	0.418	0.250	0.225	0.525	1.000	35.5	2.079	45.8	2.079
23	0.418	0.250	0.225	0.525	1.005	21.2	2.080	27.1	2.080
24	0.440	0.237	0.263	0.500	1.030	73.9	2.078	73.1	2.078
25	0.425	0.275	0.225	0.500	1.010	50.0	2.081	53.2	2.079
26	0.443	0.250	0.263	0.487	1.030	52.5	2.078	67.1	2.078
27	0.432	0.300	0.225	0.475	1.015	74.2	2.079	68.2	2.079
28	0.448	0.275	0.263	0.462	1.040	52.8	2.078	53.9	2.079
29	0.448	0.275	0.263	0.462	1.050	34.8	2.079	38.8	2.079
30	0.448	0.275	0.263	0.462	1.060	0.0	—	0.0	—
31	0.448	0.275	0.263	0.462	0.980	未焼結	—	未焼結	—
32	0.448	0.100	0.200	0.700	1.030	0.0	—	0.0	—
33	0.437	0.325	0.225	0.450	1.020	71.8	2.080	70.5	2.079

\* 試料番号の括弧内の記号は、第1図の各点に相当する。

表I-1(B)

試料 番号	u	x	y	z	v	1600°C焼成		1650°C焼成	
						直線透過率 (%)	屈折率	直線透過率 (%)	屈折率
						633(nm)	633(nm)	633(nm)	633(nm)
35	0.673	0.162	0.284	0.554	1.025	75.8	2.074	74.0	2.074
36	1.000	0.148	0.292	0.560	1.028	75.0	2.071	73.5	2.071
37	0.000	0.000	0.348	0.652	1.033	22.0	2.074	22.0	2.074
38(A)	0.333	0.400	0.230	0.370	1.033	0.0	—	0.0	—
39(B)	0.333	0.000	0.390	0.610	1.033	0.0	—	0.0	—
40(C)	0.333	0.000	0.270	0.730	1.033	20.0	2.071	20.0	2.071
41(D)	0.333	0.400	0.110	0.490	1.033	20.5	2.081	20.5	2.081
42(E)	0.333	0.400	0.210	0.390	1.033	50.5	2.079	50.8	2.079
43(F)	0.333	0.125	0.325	0.550	1.033	50.2	2.077	65.5	2.077
44(G)	0.333	0.125	0.290	0.585	1.033	51.5	2.077	68.5	2.077
45(H)	0.333	0.400	0.170	0.430	1.033	50.8	2.079	51.5	2.079
46	0.333	0.200	0.300	0.500	1.033	45.0	2.078	45.0	2.078

\* 試料番号の括弧内の記号は、第1図の各点に相当する。

次に、表I-1に示した試料のうち、特に高い直線透過率が得られた試料番号35の透光性セラミックスについて、直線透過率の波長依存性を測定した。その測定データを第9A図、第9B図に示す。また、同じく試料番号35の透光性セラミックスについて、TEモードにおける屈折率を測定した結果を第10図に示す。さらに、試料番号35について、 $\lambda = 633\text{nm}$ 、 $1300\text{nm}$ 、 $1550\text{nm}$ のそれぞれにおけるTEモードおよびTMモードでの屈折率を測定した結果を下記表I-2に示す。

10 下記表I-2において、この透光性セラミックスは、TEモードおよびTMモードでの屈折率が同じ値であることから、複屈折が生じていないことが分かる。

表I-2

試料 番号	u	x	y	z	v	屈折率		波長(nm)
						TEモード	TMモード	
35	0.673	0.162	0.284	0.554	1.025	2.074	2.074	633
						2.040	2.040	1300
						2.035	2.035	1550

5      なお、試料番号35の透光性セラミックスの直線透過率は75.8%であり、屈折率は2.074であった。一般に、直線透過率の測定においては、空気中から試料に対して垂直に光が入射する。このため、たとえば、屈折率(n)が2.074である場合、Fresnelの法則より、試料表面での反射率と裏面での反射率の合計は23.1%となる。よって、屈折率が2.074である試料の直線透過率の理論最大値は、76.9%となる。

10      試料番号35の透光性セラミックスにおいて、直線透過率は75.8%であるから、理論値に対する相対透過率は98.5%となる。これは、焼結体内部での透過損失がほとんどないことを示している。したがって、試料番号35の透光性セラミックスの表面に反射防止膜(AR膜=Anti-Reflection Coating)を形成すれば、得られる直線透過率をほぼ理論値とすることができる。このように、本実施例の透光性セラミックスは、光学素子として利用可能な優れた光学特性を有する。

15      また、表I-1の試料のうち、高い直線透過率が得られた試料番号34の透光性セラミックスと同様の組成物を、鋳込み成形による2インチ角の成形体を1600°Cで焼成して、透光性セラミックスを得た。

20      下記表I-3は、この試料番号34の組成について、プレス成形による透光性セラミックスと鋳込み成形による透光性セラミックスの直線透過率および屈折率を対比したものである。下記表I-3から分かるように、両者の直線透過率および屈折率は、互いに同等の値である。このように、本実施例における透光性セラミックスによれば、成形法にかかわらず高い直線透過率および屈折率が得られる。

表I-3

試料 番号	u	x	y	z	v	プレス成形		鋳込み成形	
						直線透過率 (%)	屈折率	直線透過率 (%)	屈折率
						633(nm)	633(nm)	633(nm)	633(nm)
34	0.441	0.350	0.225	0.425	1.030	75.8	2.079	76.0	2.079

25      なお、上記表I-1においては、焼成温度が異なる試料について、直線透過率および屈折率を測定した結果を併せて示した。これらの試料は、上記実施例と同じ原料粉末

を用い、同じ条件で混合、仮焼、粉碎、乾燥および造粒を行い、得られたセラミックス原料粉末を円板状に成形し、このセラミックス成形体を最高温度域1650℃で焼成したものである。1650℃で焼成した試料の中には、1600℃で焼成した試料に比べて、直線透過率の値が良好なものが見られる。

- 5 すなわち、第1図に示したように、点A、点B、点C、点Dの各点を結んだ四角形ABCDで囲まれた領域(境界線AB上は含まない。)にある第1組成系の透光性セラミックスは、直線透過率が20%以上となり、屈折率は2.07前後の高い値となる。さらに、第1図の点E、点F、点G、点Hの各点を結んだ四角形EFGHで囲まれた領域の組成を有する第1組成系の透光性セラミックスは、直線透過率が50%以上を有し、屈折率は同
- 10 じく2.07前後の高い値となる。

つまり、本実施例にかかる透光性セラミックスは、直線透過率および屈折率において高い値を示し、複屈折も生じないため、各種の光学部品への利用が望める。

#### 実施例6

- 15 次に、一般式II:  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z)_v\text{O}_w$  (wは任意の数)で表される第2組成系の透光性セラミックスについて説明する。

まず、原料粉末として、高純度の $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ および $\text{Ta}_2\text{O}_5$ を準備した。そして、一般式II:  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Mg}_y\text{Ta}_z)_v\text{O}_w$ で表される、下記表II-1に示す組成が得られるように各原料を秤量し、ボールミルで16時間湿式混合した。この混合物を乾燥した後、

20 1200℃で3時間仮焼し、仮焼物を得た。

この仮焼物を水および有機バインダと共にボールミルに入れ、16時間湿式粉碎した。この粉碎物を乾燥した後、50メッシュの網を通して造粒し、得られたセラミックス原料粉末を2000kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成形することにより、直径30mm、厚さ2mmの円板状のセラミックス成形体を得た。

- 25 次に、このセラミックス成形体を前記セラミックス原料粉末と同組成の粉末中に埋め込み、これらをサヤ内に設置し、酸素雰囲気下(約98%酸素濃度)、1550℃で10時間焼成して焼結体、すなわち透光性セラミックスを得た。そして、得られたセラミックス成形体の両端面を厚み0.4mmまで鏡面加工し評価用試料を得た。

なお、原料粉末の形態としては、特に酸化物、炭酸塩に限る必要はなく、最終の焼

結体において、所望の特性を有する素子が得られるものであればよい。また焼成時の雰囲気酸化性雰囲気としたが、このときの酸素濃度は、好ましくは90体積%以上、より好ましくは98体積%以上がよい。なおこのとき、残りの数%は大気成分、不活性ガス等であってもよい。また、焼成時にはHIPのように加圧をしていないため、全圧は

5 1気圧以下となっており、加圧雰囲気下で実施する必要はない。

得られた試料のそれぞれについて、紫外から可視光の波長帯( $\lambda = 200 \sim 900 \text{ nm}$ )における直線透過率を測定した。また、直線透過率の高かった試料番号13-2の透光性セラミックスについて、波長 $\lambda = 300 \sim 850 \text{ nm}$ での屈折率の波長依存性を測定し、さらに $\lambda = 633 \text{ nm}$ における屈折率をTEおよびTMモードで測定して、複屈折の有無を確認した。

10

なお、直線透過率はShimadzu製分光光度計(UV-200S)を用い、屈折率および複屈折の確認はMetricon製プリズムカプラー(MODEL2010)で、屈折率の波長依存性はSENTECH社製エリブソメーター(SE800)で測定した。

測定結果を下記表II-1に示す。また、試料番号13-2の透光性セラミックスについて、直線透過率の波長依存性の測定結果を第11図に、屈折率の波長依存性の測定結果を第12図にそれぞれ示す。

15



表II-1

試料 番号	x	y	z	v	1550°C焼成	
					直線透過率 (%)	屈折率
					633(nm)	633(nm)
1	0.025	0.425	0.550	1.005	未焼結	
2	0.080	0.400	0.520	1.005	8.5	—
3	0.000	0.400	0.600	1.005	1.0	—
4	0.025	0.375	0.600	1.005	13.5	—
5	0.100	0.350	0.550	1.005	未焼結	
6(C)	0.060	0.360	0.580	1.005	20.5	2.098
7(D)	0.010	0.360	0.630	1.005	22.5	2.100
8(G)	0.050	0.350	0.600	1.005	52.5	2.099
9	0.020	0.350	0.630	1.005	50.0	2.100
10	0.030	0.340	0.630	1.005	64.5	2.100
11	0.010	0.340	0.650	1.005	20.5	2.100
12	0.080	0.310	0.610	1.005	15.5	—
13-1	0.030	0.320	0.650	1.000	15.0	—
13-2	0.030	0.320	0.650	1.005	75.4	2.101
13-3	0.030	0.320	0.650	1.030	75.2	2.101
13-4	0.030	0.320	0.650	1.050	75.0	2.101
13-5	0.030	0.320	0.650	1.055	10.5	—
14	0.000	0.320	0.680	1.005	1.0	—
15(F)	0.050	0.300	0.650	1.005	50.0	2.102
16(E)	0.020	0.300	0.680	1.005	50.0	2.104
17(B)	0.060	0.290	0.650	1.005	25.5	2.102
18(A)	0.010	0.290	0.700	1.005	22.5	2.105
19	0.080	0.250	0.670	1.005	1.0	—
20	0.030	0.250	0.720	1.005	1.0	—
21	0.000	0.250	0.750	1.005	1.0	—
22	0.005	0.230	0.720	1.005	未焼結	

\* 試料番号の括弧内の記号は、第2図の各点に相当する。

次に、成形法の比較のために、試料番号13-2の透光性セラミックスについて、  
5 込み成形により2インチ角のセラミックス成形体を作製し、上記条件にて焼成、鏡面加工した後、その直線透過率と屈折率を測定した。この評価結果を下記表II-2に示す。  
下記表II-2から分かるように、本実施例によれば、成形法によらず高い屈折率と直

線透過率を示すことが確認された。

表Ⅱ-2

試料 番号	x	y	z	v	プレス成形		鋳込み成形	
					直線透過率 (%)	屈折率	直線透過率 (%)	屈折率
					633(nm)	633(nm)	633(nm)	633(nm)
13-2	0.030	0.320	0.650	1.005	75.4	2.101	75.8	2.101

- 5 また、下記表Ⅱ-3に、試料番号13-2の透光性セラミックスについてのTEおよびTMモードでの屈折率測定結果を示す。このように、両モードでの屈折率が共に同じ値を示すことから、複屈折がないことが確認できた。

表Ⅱ-3

試料 番号	x	y	z	v	屈折率	
					TEモード	TMモード
13-2	0.030	0.320	0.650	1.005	2.101	2.101

10

次に、試料番号13-2の透光性セラミックスを例にとり、直線透過率の測定結果について説明する。

- 15 上述したように、この透光性セラミックスの直線透過率は75.4%、屈折率は2.101である。ここで、直線透過率の測定時には、空气中から試料に対して垂直に光が入射する。このため、屈折率(n)が2.101の場合、Fresnelの法則により、 $\lambda = 633\text{nm}$ における試料表面と背面とでの反射率の合計は23.6%となる。よって、この透光性セラミックスの直線透過率の理論値(理論最大値)は76.4%である。そして、この透光性セラミックスの直線透過率が75.4%であるから、理論値に対する相対透過率は約98.7%となり、焼結体内部での損失は極めて低いものであることが分かる。
- 20 なわち、透光性セラミックスの光入出射面に反射防止膜を形成することで、その直線透過率をほぼ理論値とすることが可能である。

以上、第2図に示したように、点A、点B、点C、点Dの各点を結んだ四角形ABCDで囲まれた領域にある組成の第2組成系の透光性セラミックスは、直線透過率が20%

以上となり、屈折率は2.10前後の高い値となる。さらに、第2図の点E、点F、点G、点Hの各点を結んだ四角形EFGHで囲まれた領域の組成を有する第2組成系の透光性セラミックスは、直線透過率が50%以上を有し、屈折率は同じく2.10前後の高い値となる。

- 5       つまり、本実施例にかかる透光性セラミックスは、直線透過率および屈折率において高い値を示し、複屈折も生じないため、各種の光学部品への利用が望める。

#### 実施例7

- 10       次に、一般式Ⅲ： $\text{Ba}\{(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x(\text{Zn}_t\text{Mg}_{1-t})_y\text{Nb}_z\}_v\text{O}_w$  (wは任意の数)で表される第3組成系の透光性セラミックスについて説明する。

- 15       まず、原料粉末として、高純度の $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgCO}_3$ および $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を準備した。そして、一般式Ⅲ： $\text{Ba}\{(\text{Sn}_u\text{Zr}_{1-u})_x(\text{Zn}_t\text{Mg}_{1-t})_y\text{Nb}_z\}_v\text{O}_w$  (wは任意の数)で表される、下記表Ⅲ-1に示す各資料が得られるように、各原料粉末を秤量し、ボールミルで16時間湿式混合した。この混合物を乾燥した後、1200℃で3時間仮焼し、仮焼物を得た。

次に、この仮焼物を水および有機バインダと共にボールミルに入れ、16時間湿式粉碎した。そして、得られた粉碎物を乾燥した後、50メッシュの網を通して造粒し、得られたセラミックス原料粉末を $2000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で直径30mm、厚さ2mmの円板状に成形し、未焼成のセラミックス成形体を得た。

- 20       次に、このセラミックス成形体を、前記セラミックス原料粉末と同組成の粉末中に埋め込み、これらを酸素雰囲気下(約98%酸素濃度)で1400℃または1450℃でそれぞれ20時間焼成して焼結体、すなわち透光性セラミックスを得た。その後、得られた焼結体の両端面を厚み0.4mmまで鏡面加工し評価用試料を得た。

- 25       なお、原料粉末の形態としては、特に酸化物、炭酸塩に限る必要はなく、最終の焼結体において、所望の特性を有する素子が得られるものであればよい。また焼成時の雰囲気酸を酸化性雰囲気としたが、このときの酸素濃度は、好ましくは90体積%以上、より好ましくは98体積%以上がよい。なおこのとき、残りの数%は大気成分、不活性ガス等であってもよい。また、焼成時にはHIPのように加圧をしていないため、全圧は1気圧以下となっており、加圧雰囲気下で実施する必要はない。

次に、得られた試料のそれぞれについて、紫外から可視光の波長帯( $\lambda = 200 \sim 900 \text{nm}$ )における直線透過率を測定した。また、直線透過率の高かった試料番号12-5の透光性セラミックスについて、波長 $\lambda = 633 \text{nm}$ における屈折率を測定し、さらに、TEおよびTMモードでの屈折率の測定を行い、複屈折の有無を確認した。

- 5 なお、直線透過率はShimadzu製分光光度計(UV-200S)で、屈折率および複屈折の確認はMetricon製プリズムカプラー(MODEL2010)で測定した。

測定結果を下記表Ⅲ-1に示す。また、試料番号12-5の透光性セラミックスについては、その直線透過率の波長依存性を測定し、測定結果を第13図に示した。

10 表Ⅲ-1(A)

試料 番号	u	t	x	y	z	v	1450°C焼成	
							直線透過率 (%)	屈折率
							633(nm)	633(nm)
1	0.333	0.000	0.200	0.400	0.400	1.050	未焼結	-
2	0.333	0.000	0.100	0.400	0.500	1.050	未焼結	-
3(A)	0.667	0.000	0.250	0.350	0.400	1.100	20.0	2.121
4(B)	0.667	0.000	0.000	0.350	0.650	1.000	20.1	2.123
5	0.667	0.000	0.175	0.325	0.500	1.100	30.8	2.123
6(F)	0.667	0.000	0.350	0.300	0.350	1.100	20.0	2.121
7-1(G)	0.333	0.000	0.300	0.300	0.400	1.100	20.1	2.121
7-2	0.333	0.000	0.300	0.300	0.400	0.980	未焼結	-
8-1(H)	0.333	0.000	0.250	0.300	0.450	1.100	50.0	2.123
8-2	0.333	0.000	0.250	0.300	0.450	0.980	未焼結	-
9-1	0.333	0.000	0.100	0.300	0.600	1.030	50.0	2.130
9-2	0.667	0.000	0.100	0.300	0.600	1.030	50.7	2.130
9-3	1.000	0.000	0.100	0.300	0.600	1.030	50.0	2.130
9-4	0.333	0.000	0.100	0.300	0.600	1.050	50.1	2.123
10(I)	0.333	0.000	0.050	0.300	0.650	1.050	50.1	2.124
11	0.787	0.000	0.127	0.290	0.583	1.035	68.1	2.133
12-1	0.667	0.000	0.200	0.250	0.550	1.200	53.8	2.128
12-2	0.333	0.000	0.200	0.250	0.550	1.100	50.9	2.126
12-3	0.333	0.000	0.200	0.250	0.550	1.050	55.3	2.123
12-4	0.667	0.000	0.200	0.250	0.550	1.100	67.8	2.126
12-5	1.000	0.000	0.200	0.250	0.550	1.100	70.3	2.123

\* 試料番号の括弧内の記号は、第3図の各点に相当する。

表Ⅲ-1(B)

試料 番号	u	t	x	y	z	v	1450℃焼成	
							直線透過率 (%)	屈折率
							633(nm)	633(nm)
12-6	1.000	0.000	0.200	0.250	0.550	1.070	62.5	2.130
12-7	1.000	0.000	0.200	0.250	0.550	1.450	70.2	2.133
12-8	0.667	0.500	0.200	0.250	0.550	1.100	67.6	2.128
12-9	0.667	1.000	0.200	0.250	0.550	1.100	67.8	2.132
12-10	1.000	0.500	0.200	0.250	0.550	1.100	70.2	2.128
12-11	1.000	1.000	0.200	0.250	0.550	1.100	70.3	2.132
13	0.333	0.000	0.150	0.250	0.600	1.050	62.5	2.122
14	0.333	0.000	0.500	0.200	0.300	1.050	未焼結	-
15	0.333	0.000	0.400	0.200	0.400	1.050	20.7	2.120
16(K)	0.333	0.000	0.350	0.200	0.450	1.050	55.1	2.120
17	0.333	0.000	0.300	0.200	0.500	1.050	51.4	2.121
18	0.333	0.000	0.250	0.200	0.550	1.100	50.0	2.130
19(J)	0.333	0.000	0.150	0.200	0.650	1.100	50.2	2.132
20	0.333	0.000	0.100	0.200	0.700	1.100	30.8	2.131
21(C)	0.333	0.000	0.000	0.200	0.800	1.100	20.1	2.131
22	0.333	0.000	0.300	0.150	0.550	1.100	31.7	2.130
23	0.300	0.000	0.200	0.150	0.650	1.100	40.8	2.129
24	0.667	0.000	0.000	0.150	0.850	1.100	未焼結	-
25(E)	0.667	0.000	0.550	0.100	0.350	1.100	20.2	2.122
26(D)	0.667	0.000	0.100	0.100	0.800	1.100	20.1	2.132
27	0.667	0.000	0.400	0.050	0.550	1.100	未焼結	-
28	0.667	0.000	0.150	0.050	0.800	1.050	未焼結	-
29	0.333	0.000	0.200	0.250	0.550	1.500	0.0	-

\* 試料番号の括弧内の記号は、第3図の各点に相当する。

- 5 次に、成形法の比較のために、試料番号12-5の透光性セラミックスについて、鋳込み成形により2インチ角のセラミックス成形体を作製し、上記条件にて焼成、鏡面加工した後、その直線透過率と屈折率を測定した。この評価結果を下記表Ⅲ-2に示す。下記表Ⅲ-2から分かるように、本実施例によれば、成形法によらず高い屈折率と直線透過率を示すことが確認された。

表Ⅲ-2

試料 番号	u	t	x	y	z	v	プレス成形		鋳込み成形	
							直線透過率 (%)	屈折率	直線透過率 (%)	屈折率
							633(nm)	633(nm)	633(nm)	633(nm)
12-5	1.000	0.000	0.200	0.250	0.550	1.100	70.3	2.123	72.3	2.123

- また、下記表Ⅲ-3に、試料番号12-5の透光性セラミックスについてのTEおよびT  
 5 Mモードでの屈折率測定結果を示す。このように、両モードでの屈折率が共に同じ値を示すことから、複屈折がないことが確認できた。

表Ⅲ-3

No.	u	t	x	y	z	v	屈折率	
							TEモード	TMモード
12-5	1.000	0.000	0.200	0.250	0.550	1.100	2.123	2.123

- 次に、試料番号12-5の透光性セラミックスを例にとり、直線透過率の測定結果に  
 10 つて説明する。

- 上述したように、この透光性セラミックスの直線透過率は70.3%、屈折率は2.12  
 3である。ここで、上述したように、直線透過率の測定時には、空気中から試料に対し  
 て垂直に光が入射する。このため、屈折率(n)が2.123の場合、Fresnelの法則によ  
 15 り、試料表面と背面とでの反射率の合計が24.2%となる。よって、上記試料の直線  
 透過率の理論値(理論最大値)は75.8%である。そして、この透光性セラミックスの  
 直線透過率が70.3%であるから、理論値に対する相対透過率は約93%となり、焼  
 結体内部での損失が低いものであることを示している。すなわち、透光性セラミックス  
 の光入出射面に反射防止膜を形成することで、その直線透過率はほぼ理論値とする  
 20 ことが可能である。

以上、図3に示したように、点A、点B、点C、点D、点E、点F、点Gの各点を結んだ多  
 角形ABCDEFGで囲まれた領域にある組成の第3組成系の透光性セラミックスは、直  
 線透過率が20%以上となり、屈折率は2.13前後の高い値となる。さらに、図3の点

H、点I、点J、点Kの各点を結んだ四角形HIJKで囲まれた領域の組成を有する第3組成系の透光性セラミックスは、直線透過率が50%以上を有し、屈折率は同じく2.13前後の高い値となる。

つまり、本実施例にかかる透光性セラミックスは、直線透過率および屈折率において  
5 高い値を示し、複屈折も生じないため、各種の光学部品への利用が望める。

#### 応用例1

本例の光ピックアップは、第14図に示すように、光ピックアップに対し相対移動する記録媒体1に対しコヒーレント光であるレーザ光を照射して、その反射光から記録媒体  
10 1に記録された情報を再生するためのものである。記録媒体1としては、コンパクトディスク(CD)やミニディスク(MD)といったものが挙げられる。

この光ピックアップでは、光源としての、たとえば半導体レーザ素子5からのレーザ光を平行光に変換するコリメータレンズ4が設けられ、その平行光の光路上にハーフミラー3が設けられる。このハーフミラー3は、半導体レーザ素子5から出射された入射光を直進させるが、記録媒体1からの反射光については、その進行方向をたとえば90度屈折させる。ハーフミラー3と記録媒体1の間には、対物レンズ2が設けられている。対物レンズ2は、ハーフミラー3からの入射光を記録媒体1の記録面上に集光すると同時に、記録媒体1からの反射光を効率よくハーフミラー3に対し出射するものである。反射光が入射したハーフミラー3では、反射により位相が変化しているため、反射光の進行方向は入射光に戻らず、集光レンズ6側に導かれる。反射光は、反射光を集光するための集光レンズ6を介して、その集光位置に設けられた受光素子7に導かれる。この受光素子7は、反射光からの情報を電気信号に変換するフォトディテクタである。

この光ピックアップでは、対物レンズ2の素材に、前述の透光性セラミックスを用いる  
25 ことができる。

すなわち、前述の透光性セラミックスの大きな屈折率によって従来の光ピックアップより小型化や薄型化が可能であり、また、開口数(NA)も大きく設定できる。なお、前述の透光性セラミックスは、対物レンズ2以外、たとえばコリメータレンズ4や集光レンズ6やハーフミラー3に用いることもできる。

## 応用例2

本例の平板光学素子は、第15A図に示すように、透光性セラミックスからなる基板11が長方形板状に形成されており、基板11に対し、片凸レンズや両凸のレンズ部(光学機能部)12が、複数アレイ状に、かつ、各レンズ部12の光軸を基板11の厚さ方向に沿うように形成されている。

各レンズ部12は、第15B図に示すように、Ti等のドーパント部12cを層状に基板11の厚さ方向に挟み込み、これを焼結時に基板11内にレンズ形状に拡散させたものである。すなわち、レンズ部12は、基板11と屈折率が異なる。この平板光学素子は、レンズ部12の回転対称軸にほぼ沿って光が入射すると、基板11とレンズ部12の屈折率の相違に基づいて、光を集光したり拡散したりする光学機能を有する。

基板11やレンズ部12を構成する透光性セラミックスとしては、上述の本発明のセラミックスを用いることができる。

基板11の厚さ方向に並べられた各レンズ部12は、それらの光軸がほぼ一致し、かつ、互いに対面するように設けられている。また、基板11の平面方向に並べられた各レンズ部2は、その間隔が互いに等しくなるように設けられている。

これにより、平板光学素子においては、基板11の厚さ方向に並べられた各レンズ部12からなる光学系13は、それらのレンズ部12に共通の光軸を有しており、この光学系13は、基板11の平面方向に並べられ、アレイ状に配置されている。

このことから、平板光学素子は、各光学系13の光学特性を互いに合わせる事が可能となるので、たとえば、CCD (Charge Coupled Device) アレイの各CCD部分にそれぞれ焦点を合わせることができる光学機能素子として好適である。

その上、この平板光学素子では、必要に応じて、基板11の表面部に形成された片凸レンズ12aと、基板11の内部に形成された両凸レンズ12bとをそれぞれ形成することができる。このため、平板光学素子においては、両凸レンズ12bを形成できるので、倍率や開口数の大きな光学機能部を有することができる

この平板光学素子は、たとえば次の手順にしたがって作製することができる。

まず、上述したセラミックス原料粉末を調製し、これを有機バインダと共に、ボールミルに入れ、たとえば16時間湿式粉碎してスラリーを得る。次いで、このスラリーをたと



例えばドクターブレード法によりシート成形し、厚さ $10\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ 程度のグリーンシートを得る。このグリーンシートを、たとえば $30\text{mm}\times 40\text{mm}$ の矩形形状に切断する。その後、たとえば第16図に示すように、グリーンシート14の表面に、ドーパントを含むペースト部(ドーパント部)15を、略円形状に、かつ、マイクロレンズとなるレンズ部12が形成されるようなパターンで印刷や塗布により形成する。

上記パターンの具体例としては、第16図に示すように、片凸レンズ12a用には、隣接する各グリーンシート14上にて、各ペースト部15が略円形状で同軸状に、かつ、最終的に得られる基板11の表面側から順次、直径が小さくなるように、それぞれ設定される。また、両凸レンズ12bには、各ペースト部15が略円形状で同軸状に、かつ、基板11の厚さ方向に、直径が小さいものから順次大きくなり、続いて、順次小さくなるように、それぞれ設定されている。

このペースト部15の形成は、上記ペースト部15をグリーンシート14の厚みより薄く、たとえば数 $\mu\text{m}$ 程度の厚み(好ましくは、グリーンシート14の厚みの $1/5$ 以下)となるようにスクリーン印刷し、乾燥することにより行われる。

続いて、上記各グリーンシート14を、厚さ方向に、かつ、マイクロレンズであるレンズ部12が形成されるように、互いに対面する各ペースト部15の中心を合わせて積層し、圧着して各グリーンシート14を一体化させ、第17図に示すように、各グリーンシート14が一体化された成形体16を得る。成形体16は、その中に層状の各ペースト部15が互いにほぼ平行に離間した状態にて、各ペースト部15の外縁部を結ぶ仮想面がレンズ状となるように配置する。

次に、この成形体16を、セラミックス原料粉末と同組成のセラミックス粉末中に埋め込み、これを、焼成炉中において、まず、大気組成の雰囲気中にて、加熱し、成形体16に含まれる有機バインダを消失させ得る温度領域まで昇温させる。この後、さらに昇温させながら酸素を注入し、酸素濃度を大気中の酸素濃度から上昇させ、この雰囲気を維持して、たとえば $1600^{\circ}\text{C}$ の焼成温度まで昇温する。そして、その焼成雰囲気および焼成温度を維持しながら20時間、成形体16を焼成して焼結体を得る。

このようにして、第17図および第18図に示すように、たとえば $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系の複合ペロブスカイト型結晶構造を主結晶相とする透光性セラミックスからなる基板11に対し、たとえばレンズ径が $1\text{mm}\phi\sim 8\text{mm}\phi$ 、レンズ厚み $20\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ の

各マイクロレンズである各レンズ部12を、各ペースト部15のTiO<sub>2</sub>の拡散により集積して備えた平板光学素子が得られる。

また、第19図に示すように、レンズ部12として、半円筒状(かまぼこ形状)や略円筒形状のレンチキュラーレンズを、同様に基板11の表面部や内部に形成することもできる。

また、上述の製造方法では、平板光学素子の成形体16を個々に製造した例を挙げたが、第20図に示すように、グリーンシート14より大面積な、大型グリーンシートに複数のペースト部15を形成し、上記大型グリーンシートを複数、各ペースト部15からレンズ部12をそれぞれ形成するように互いに積層し厚さ方向に圧着して積層ブロック21を作製し、それを各切断線26、27に沿って積層方向に切断して個々の成形体16に分割することにより、上記各成形体16を一括して形成してもよい。

すなわち、上述した平板光学素子は、本発明の透光性セラミックスからなる平板状の基板に、基板と屈折率が異なる光学機能部が形成されているので、基板内に光学機能部として両凸レンズ等を容易に形成でき、その倍率や開口率を容易に改善できる。

また、セラミックス原料粉末からシート状のグリーンシートを作製し、その表面に屈折率を変化させるためのドーパントを含むドーパント部を形成し、ドーパント部が形成されたグリーンシートを積層し、同時焼成して一体化することにより、ドーパント部が形成された光学機能部を安定的に形成することができる。

### 20 応用例3

本例の光導波路は、第21図に示すように、本発明の透光性セラミックスからなる直方体形状の基板41を有し、その内部に、基板41の屈折率より高い屈折率を備えた光導波部42を有する。そして光の進行方向に対する光導波部42の側面が基板41により覆われている。具体的に言うと、光導波部42は、光を通過できるように直管チューブ状に形成されており、光導波部42の側面は、基板41により隙間無く覆われている。

光導波部42は、その光軸方向に対し直交する方向の断面が略円形状となっている。そして、光導波部42の光軸方向は基板41の外周面とほぼ平行となるように形成されている。また、光導波部42は、その長手方向の各端部が、基板41の2つの各端面に、

それぞれ開口していて、一方の開口から光が入射すると、他方の開口から光が出射できるようになっている。なお、上記の断面については、光の伝送効率の点から略円形状が好ましいが、略多角形でもよい。

この光導波管はたとえば次の手順によって作製できる。

5       まず、上述したセラミックス原料粉末を調製し、これを有機バインダと共に、ボールミルに入れ、たとえば16時間湿式粉碎してスラリーを得る。次いで、このスラリーを用い、たとえばドクターブレード法によりシート成形し、厚さ10 $\mu$ mから30 $\mu$ m程度のグリーンシートを得る。このグリーンシートをたとえば30mm×40mmの矩形形状に切断する。

10       その後、たとえば第22図に示すように、各グリーンシート44の表面に、Ti等のドーパントを含むペースト部(ドーパント部)45を、ほぼ長形状に、光導波路部42を形成するためのパターンで印刷や塗布により形成する。このペースト部45は、ペースト部45をグリーンシート44の厚みより薄く、たとえば数 $\mu$ m程度の厚み(好ましくはグリーンシート44の厚みの1/5以下)となるようにスクリーン印刷し、乾燥することにより作製される。

15       なお、上記パターンの具体例としては、断面がほぼ円形状の光導波路部42を形成する場合には、隣り合う各グリーンシート44上にて、各ペースト部45が略長形状で、かつ各ペースト部45の長手方向の中心線を揃え、各ペースト部45の幅が、基板41の表面側から順次、直径が大きくなり、続いて、小さくなるようにそれぞれ設ける。この  
20       ようなパターンを形成することにより、各ペースト部45のドーパントが焼成時に拡散して、その断面が略円形状の光導波路部42が得られる。

25       続いて、上記パターンが形成されたグリーンシート44と、パターンの無いグリーンシート44を、厚さ方向に、光導波路部42が形成できるように、積層、圧着してグリーンシート44を一体化し、第23B図に示すように、各グリーンシート44が一体化された成形体46を作製する。成形体46では、層状の各ペースト部45が互いにほぼ平行に離間した状態にて、上記各ペースト部45の外縁部を結ぶ仮想面が略円形状となるように配置する。

次に、この成形体46を、セラミックス原料粉末と同組成のセラミックス粉末中に埋め込み、これを、焼成炉中において、まず、大気組成の雰囲気中にて、加熱し、成形体4

6に含まれる有機バインダを消失させ得る温度領域まで昇温させる。この後、さらに昇温させながら酸素を注入し、酸素濃度を大気中の酸素濃度から上昇させ、この雰囲気を維持して、たとえば1600°Cの焼成温度まで昇温する。そして、その焼成雰囲気および焼成温度を維持しながら20時間、成形体46を焼成して焼結体を得る。

- 5       このようにして、第21図および第23B図に示すように、本発明の透光性セラミックスからなる基板41に対し、たとえば断面径が0.1mmφ～1mmφ程度の光導波部42を有する光導波路が得られる。なお、光導波部41は、第23A図に示すように、1層のペースト部45により、形成することもできる。

- 10       このような光導波路において、第24A図、第24B図および第24C図に示すように、光導波部42での屈折率は、拡散したドーパントによって基板41の屈折率に対し高くなっており、さらに言えば、光導波部42の中心部から外向きに対称に順次屈折率が低下する、いわゆる屈折率分布型となっている。すなわち、光導波部42内に導入された光は屈折率の高い方に伝搬するので、光導波部42から外には出ずに光導波部42内を効率よく伝搬できる。

- 15       なお、この光導波路は、光導波部42の屈折率が高いことから、光の遅延素子としても使用でき、また、高透過性および高屈折率を有しているので、小型化が可能となる。その上、光導波部42が基板41内に内蔵されており、光導波部42の側面全てが基板41により密に覆われているため、光導波部が部分的に露出していることによる光の損失や、光導波部の露出面の表面粗さによる光の散乱損失を回避できる。よって、光導波路における光の伝送効率の改善が可能となる。
- 20

次に、光導波部が、たとえば第25図に示すように、光導波部52内を進行する光の進行方向を変更するように、たとえば折れ曲がりながら形成されている一変形例について説明する。

- 25       まず、このような光導波部52を備えた光導波路の製造方法を、第26図に基づいて説明する。

第26図に示すように、各グリーンシート54上に、隣接する各グリーンシート54間において各ペースト部55を互いに一部が対面し、かつ、グリーンシート54の表面方向および／または厚さ方向に沿って順次ずらして形成する。続いて、各グリーンシート54を積層し、焼成することにより、光導波部52内を進行する光の進行方向を変更する

ように、たとえば折れ曲がるように、基板51内に光導波部52を有する光導波路を形成することが可能となる。

すなわち、光導波部52が基板51と一体的に形成されているので、光導波路内で光の進行方向を変更させたい場合であっても、光導波部52の位置合わせといった調整を省くことができる。その結果、光の進行方向の選択を簡便化でき、かつ、そのような光導波部52を備えた光導波路の製造を簡素化できる。なお、光導波部52を基板51の側面に対して傾斜するように形成することも可能である。

なお、上記の各例では、ドーパントがTiの場合を示したが、その他のチタン族、バナジウム族、鉄族、白金族、希土類から選ばれる少なくとも一種の元素をドーパントとして用いても同様の効果が得られる。

この光導波路は、透光性セラミックスからなる基板と、基板の屈折率より高い屈折率を有する光導波路部とを備え、上記光導波路部の光の進行方向に対する側面が基板により覆われているので、光の伝送効率を向上でき、かつ、その製造を簡便化できる。

#### 応用例4

本例のエレクトロルミネッセンス素子は、第27図に示すように、本発明の透光性セラミックスからなる板状の基板71を有する。この基板71は、たとえば、その表面粗さRaが0.005 $\mu$ m、基板71の表面欠陥面積が0.1%である。

この基板71上には、たとえばITO(Indium Tin Oxide)からなる透明電極層72が、たとえば200nmの厚みにスパッタリング法等により形成されている。この透明電極層72は共通電極層となる。そして、この透明電極層72上に、下部絶縁層73、発光層74、上部絶縁層75がこの順にて形成されている。下部絶縁層73としては、たとえば酸化ケイ素を主成分とする薄膜と窒化ケイ素を主成分とする薄膜との積層膜を用いることができる。このときの層厚はたとえば50nm、200nmとする。また、上部絶縁層75としては、たとえば窒化ケイ素を主成分とする薄膜と酸化ケイ素を主成分とする薄膜との積層膜を用いることができる。このときの層厚はそれぞれたとえば200nm、50nmとする。

発光層74の発光母材としては、たとえば硫化ストロンチウム(SrS)を用いることが

5 できる。そして、発光層74の発光部としては、たとえば電子ビーム蒸着法による硫化セリウム( $\text{Ce}_2\text{S}_3$ )を、基板71上に $0.8\mu\text{m}\sim 1.8\mu\text{m}$ の厚みに形成することができる。この発光層74には、発光層74の結晶性の改善および発光部をより均一に分布させて発光効率を高めるために、真空中、たとえば $600^\circ\text{C}$ で2時間程度アニールすることが好ましい。

10 上部絶縁層75上には、フォトリソグラフィ技術を用いて、ストライプ状の各アルミニウム電極が背面電極76として所定の間隔をおいて互いに平行に形成されている。各背面電極76は、画像を表示するための走査電極となる。これにより、薄膜型のエレクトロルミネッセンス素子が構成されている。

15 このエレクトロルミネッセンス素子では、本発明の透光性セラミックスからなる基板71を用いたことにより、発光層74の厚みを種々変えても、アニール後の発光層74の剥離やクラックはほとんど見られない。また、各薄膜形成時の断線等の不良も見られない。これは、上述した各種の透光性セラミックスの熱膨張係数が $10\times 10^{-6}/^\circ\text{C}\sim 11\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であり、SrSからなる発光層74の熱膨張係数 $11\times 10^{-6}/^\circ\text{C}\sim 14\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ との差が小さく、発光層74と基板71との間で、熱膨張係数のミスマッチを回避できるからである。

その上、このエレクトロルミネッセンス素子においては、基板材料として、 $\text{SrTiO}_3$ 単結晶のような高価な材料を用いずとも、それと同等の光学特性を有するエレクトロルミネッセンス素子を構成することができ、また、HP(ホットプレス)やHIP(ホットアイソスタティックプレス)といった高価な装置を用いる方法を回避できる。

20

上述したエレクトロルミネッセンス素子は、本発明の透光性セラミックスからなる基板上に、透明共通電極層と各走査用電極層との間に形成された発光部を有しているが、この基板は透光性を備えた多結晶からなるので、発光層に対する熱処理を高温にて実施でき、発光層の発光効率を高めることができる。

25

#### 応用例5

本例の音響光学素子は、第28図に示すように、本発明の透光性セラミックスからなる音響光学媒体部81がほぼ直方体形状(たとえば四角柱形状)に設けられ、圧電性セラミックスからなる超音波振動子部82が、音響光学媒体部81の断面と同断面積の

ほぼ直方体形状(たとえば四角柱形状)に、かつ、音響光学媒体部81の長手方向の端面に同軸状に、各外周面が面一となるように設けられている。

この音響光学素子には、超音波振動子部82に超音波を発生させるための内部電極83が、その一端が外部に露出し、露出部分が隣り合う電極間で交互となるように、圧電性セラミックスを挟んで設けられている。そして、各内部電極に電力(電気エネルギー)を供給するための一対の外部電極84がそれぞれ設けられている。なお、図示しないが、内部電極83が形成された端部には、その端部での超音波の反射を防止するための、弾性体等からなる超音波吸収部を設けてもよい。

そして、この音響光学素子においては、音響光学媒体部81と超音波振動子部82とが同時焼成により一体成形されている。

この音響光学素子では、内部電極83が、その露出部分が隣り合う電極が互い違いとなるように配置されているので、各内部電極83に対し外部電極84から所定の電気エネルギーを供給することにより、超音波振動子部82から超音波を発生させ、その超音波85を、超音波振動子部82を介して、それに連結されている音響光学媒体部81に対し、音響光学媒体部81の長手方向に沿って伝搬させることができる。

よって、伝搬した超音波85により屈折率が変化している音響光学媒体部81には、疑似的に回折格子が屈折率の変化に応じて形成される。これにより、音響光学媒体部81に対し、超音波85の伝搬方向に対し傾斜して光86が入射すると、その光86に対し回折を発生させることができ、たとえば1次光や2次光といった回折光87を発生させることができる。このような回折光87は、たとえば2焦点レンズ等の光学素子に適用できる。

その上、上記構成では、音響光学媒体部81が本発明の透光性セラミックスからなり、超音波振動子部82が圧電性セラミックスで形成されているので、音響光学媒体部81と超音波振動子部82とを同時焼成により一体成形して互いに連結させることができ、そのため、音響光学媒体部81と超音波振動子部82との連結(接合)強度を高めることが可能となる。

次に、この音響光学素子の製造方法例を説明する。

まず、上述したセラミックス原料粉末を調製し、これを有機バインダと共に、ボールミルに入れ、たとえば16時間湿式粉碎してスラリーを得る。そして、このスラリーを用い、

たとえばドクターブレード法によりシート成形し、厚さ $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度のグリーンシートを得る。そして、このグリーンシートを、たとえば $30\text{mm}\times 40\text{mm}$ の矩形形状に切断して、第29図に示すように、第1のグリーンシート88を作製する。

5 一方、超音波振動子部82用のグリーンシートとして、チタン酸バリウム系の圧電性セラミックス原料粉末を主成分とするスラリーを調製し、このスラリーをたとえばドクターブレード法によりシート成形し、厚さ $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度のグリーンシートを作製する。そして、このグリーンシートを、第一グリーンシートと同寸法の矩形形状に切断して、第2のグリーンシート89を作製する。

10 さらに、グリーンシート89の表面に、白金ペーストを数 $\mu\text{m}$ 程度の厚みとなるようにスクリーン印刷し、乾燥して、内部電極83となる内部電極用ペースト部89aを形成する。内部電極用ペースト部89aは、第2グリーンシート89の厚みより薄く、たとえば数 $\mu\text{m}$ 程度の厚み(好ましくは、第2グリーンシート99の厚みの $1/5$ 以下)となるようにスクリーン印刷し、乾燥することによって形成することができる。

15 このとき、内部電極用ペースト部89aは、第2グリーンシート89の三辺に達するように形成する。残りの一辺には、第2グリーンシート89の辺の長さに対して $1/10$ 程度の間隔が設けられるように、内部電極用ペーストは設けられていない。すなわち、第2グリーンシート89では、第2グリーンシート89における一辺近傍を除く表面に、内部電極83となる内部電極用ペースト部89aが形成されている。

20 続いて、複数の第1グリーンシート88および第2グリーンシート89を、厚み方向に積層し、圧着させて複合積層体90を作製する。

25 次に、この複合積層体90を、第1グリーンシートを構成するセラミックス原料粉末と同組成のセラミックス粉末中に埋め込み、これを、焼成炉中において、まず、大気組成の雰囲気中にて、加熱し、成形体46に含まれる有機バインダを消失させ得る温度領域まで昇温させる。この後、さらに昇温させながら酸素を注入し、酸素濃度を大気中の酸素濃度から上昇させ、この雰囲気を維持して、たとえば $1600^{\circ}\text{C}$ の焼成温度まで昇温する。そして、その焼成雰囲気および焼成温度を維持しながら20時間、複合積層体90を焼成して焼結体を得る。そして、この焼結体に対し、第30図に示すように、両側面に露出している各内部電極83に対し電気エネルギーを供給できるように、たとえば銀(Ag)ペーストを焼き付けることにより外部電極84をそれぞれ形成する。



この音響光学素子では、超音波振動子部82から発生する超音波が縦振動となるので、電気―機械の変換効率を高めることができると共に、音響光学媒体部における屈折率が高いことから、小型化が可能となる。さらに、一体成形されているので音響光学媒体部81と超音波振動子部82との接合強度を改善でき、耐久性も向上する。

- 5      以上の音響光学素子によれば、本発明の透光性セラミックスからなる音響光学媒体部と、この音響光学媒体部に連結されて設けられた圧電性セラミックスからなる超音波振動子部と、内部電極とを有し、これらの音響光学媒体部、超音波振動子部および内部電極が同時焼成により一体成形されているので、音響光学媒体部と超音波振動子部との間の連結強度を高めることが可能となる。

10

#### 応用例6

- 本例のロッドレンズは、第31図に示すように、本発明の透光性セラミックスからなり、ほぼ柱状、より好ましくは円柱状に形成された基材101を有している。そして、この基材101の両端部(長手方向の端部)に、外向きに凸となるレンズ部102がそれぞれ形成されている。レンズ部102は、その表面が球面形状となっており、その中心軸が基材101の中心軸にほぼ一致しており、かつ、レンズ部102の頂点が基材101の中心軸上に位置するようになっている。

- そして、基材101が常誘電体であり、多結晶体である、つまり複屈折を示さないものであることから、ロッドレンズを作製するとき、複屈折を示すものたとえば $\text{LiNbO}_3$ 。単結晶体を素材として用いた場合のように結晶軸の方向を考慮することを省くことができ、作製を簡便化できる。

- その上、このロッドレンズでは、基材101の屈折率が1.9以上であるので、ロッドレンズを、第31図に示すように、たとえば凹レンズ112と組み合わせて内視鏡のリレーレンズ系に用いた場合、リレーレンズ系の明るさを増し、画像品質を向上できる。なお、上記では、レンズ部102が、外向きに凸状の例を挙げたが、逆に凹状のレンズにも適用可能である。

- このロッドレンズは、本発明の透光性セラミックスからなる基材と、この基材の長手方向の一方または両方に設けられたレンズ部とを有しており、この基材は透光性を備えた常誘電体であり、多結晶体であるので、結晶軸方向にかかわらず、その設計の自

由度を大きく向上させることができる。特に、この基材は、屈折率が1.9以上であるため、このロッドレンズを内視鏡のリレーレンズ系に用いた場合、ガラス等の基材を用いたリレーレンズ系よりも、明るさを増し、内視鏡にて得られる画像品質を向上できる。

5

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明の透光性セラミックスは、屈折率が1.9以上であり、常誘電体であるので、これをレンズやプリズム等の光学部品として利用した光ピックアップ等の光学素子の光学特性を向上させることができると共に、この光学素子の小型化を図ることができる。

10

## 請求の範囲

1. 屈折率1.9以上を有し、常誘電体である、透光性セラミックス。
2. 一般式:  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型結晶相(ただし、式中、Aは、ペロブスカイト型結晶相のAサイト元素、Bはペロブスカイト型結晶相のBサイト元素を示す。)からなる酸化物多結晶体を主結晶相とする、請求の範囲第1項に記載の透光性セラミックス。
3. 前記一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型結晶相は、Aサイト元素としてバリウム、Bサイト元素としてマグネシウムおよびタンタルを含む、請求の範囲第2項に記載の透光性セラミックス。
4. 前記ペロブスカイト型結晶相は、Bサイト元素としてスズおよびジルコニウムをさらに含む、請求の範囲第3項に記載の透光性セラミックス。
5. 前記ペロブスカイト型結晶相を、  
一般式I:  $Ba[(Sn_uZr_{1-u})_xMg_yTa_z]_vO_w$   
(ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq u \leq 1.00$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.05$ 、 $w$ は任意)と表したとき、  
前記一般式IIにおいて、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点A( $x=0.40$ 、 $y=0.23$ 、 $z=0.37$ )、点B( $x=0$ 、 $y=0.39$ 、 $z=0.61$ )、点C( $x=0$ 、 $y=0.27$ 、 $z=0.73$ )、点D( $x=0.40$ 、 $y=0.11$ 、 $z=0.49$ )で囲まれた範囲以内(ただし、点Aと点Bを結ぶ線上は除く)にある、請求の範囲第4項に記載の透光性セラミックス。
6. 前記一般式IIにおいて、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点E( $x=0.400$ 、 $y=0.210$ 、 $z=0.390$ )、点F( $x=0.125$ 、 $y=0.325$ 、 $z=0.550$ )、点G( $x=0.125$ 、 $y=0.290$ 、 $z=0.585$ )、点H( $x=0.400$ 、 $y=0.170$ 、 $z=0.430$ )で囲まれた範囲以内にある、請求の範囲第5項に記載の透光性セラミックス。
7. 前記一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型結晶相は、Aサイト元素としてバリウム、Bサイト元素として亜鉛およびタンタルを含む、請求の範囲第2項に記載の透光性セラミックス。
8. 前記ペロブスカイト型結晶相は、Bサイト元素としてジルコニウムをさらに含む、請求の範囲第7項に記載の透光性セラミックス。
9. 前記ペロブスカイト型結晶相を、



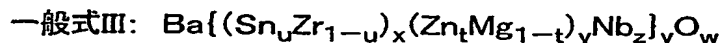
(ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq u \leq 1.00$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.050$ 、 $w$ は任意)と表したとき、前記一般式Iにおいて、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点A( $x=0.01$ 、 $y=0.29$ 、 $z=0.70$ )、点B( $x=0.06$ 、 $y=0.29$ 、 $z=0.65$ )、点C( $x=0.06$ 、 $y=0.36$ 、 $z=0.58$ )、点D( $x=0.01$ 、 $y=0.36$ 、 $z=0.63$ )で囲まれた範囲以内にある、請求の範囲第8項に記載の透光性セラミックス。

10. 前記一般式IIにおいて、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点E( $x=0.020$ 、 $y=0.300$ 、 $z=0.680$ )、点F( $x=0.050$ 、 $y=0.300$ 、 $z=0.650$ )、点G( $x=0.050$ 、 $y=0.350$ 、 $z=0.600$ )、点H( $x=0.020$ 、 $y=0.350$ 、 $z=0.630$ )で囲まれた範囲以内にある、請求の範囲第9項に記載の透光性セラミックス。

11. 前記一般式 $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型結晶相は、Aサイト元素としてバリウム、Bサイト元素としてマグネシウムおよびニオブを含む、請求の範囲第2項に記載の透光性セラミックス。

12. 前記ペロブスカイト型結晶相は、Bサイト元素としてスズ、ジルコニウム、亜鉛をさらに含む、請求の範囲第11項に記載の透光性セラミックス。

13. 前記ペロブスカイト型結晶相を、



(ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq t \leq 1.00$ 、 $0 \leq u \leq 1.00$ 、 $1.00 \leq v \leq 1.450$ 、 $w$ は任意)と表したとき、前記一般式IIIにおいて、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点A( $x=0.25$ 、 $y=0.35$ 、 $z=0.40$ )、点B( $x=0$ 、 $y=0.35$ 、 $z=0.65$ )、点C( $x=0$ 、 $y=0.20$ 、 $z=0.80$ )、点D( $x=0.10$ 、 $y=0.10$ 、 $z=0.80$ )、点E( $x=0.55$ 、 $y=0.10$ 、 $z=0.35$ )、点F( $x=0.35$ 、 $y=0.30$ 、 $z=0.35$ )、点G( $x=0.30$ 、 $y=0.30$ 、 $z=0.40$ )で囲まれた範囲以内にある、請求の範囲第12項に記載の透光性セラミックス。

14. 前記一般式IIIにおいて、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、点H( $x=0.250$ 、 $y=0.300$ 、 $z=0.450$ )、点I( $x=0.050$ 、 $y=0.300$ 、 $z=0.650$ )、点J( $x=0.150$ 、 $y=0.200$ 、 $z=0.650$ )、点K( $x=0.350$ 、 $y=0.200$ 、 $z=0.450$ )で囲まれた範囲以内にある、請求の範囲第13項に記載の透光性セラミックス。

15. さらに、鉄、コバルト、ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を、前記酸化物多結晶体に対して1.2モル%以下含有する、請求の範囲第3項、

第7項または第11項に記載の透光性セラミックス。

16. 可視光の直線透過率が20%以上である、請求の範囲第3項、第7項または第11項に記載の透光性セラミックス。

5 17. 可視光の直線透過率が50%以上である、請求の範囲第6項、第10項または第14項に記載の透光性セラミックス。

18. 屈折率が2.0以上である、請求の範囲第3項、第7項または第11項に記載の透光性セラミックス。

19. 前記酸化物多結晶体中に鉛を含有しない、請求の範囲第2項に記載の透光性セラミックス。

10 20. セラミックス原料粉末とバインダとを所定形状に成形してなる未焼成のセラミックス成形体を、前記セラミックス原料粉末と実質的に同組成のセラミックス粉末と接するように配し、この状態で前記未焼成のセラミックス成形体を焼成して、透光性セラミックスを得る、透光性セラミックスの製造方法。

15 21. 前記未焼成の透光性セラミックス成形体を、前記バインダを除去し得る温度まで酸化性雰囲気中にて昇温して、前記バインダを除去した後、前記酸化性雰囲気における酸素濃度よりも高い酸素濃度で、前記未焼成の透光性セラミックス成形体を焼成する、請求の範囲第20項に記載の透光性セラミックスの製造方法。

20 22. 前記未焼成の透光性セラミックス成形体を前記セラミックス粉末中に埋め込み、この状態で前記透光性セラミックス成形体を焼成する、請求の範囲第20項または第21項に記載の透光性セラミックスの製造方法。

23. 請求の範囲第1項～第19項に記載の透光性セラミックスを光学部品として用いた光学素子。

24. 前記透光性セラミックスからなるレンズを備えた、請求の範囲第23項に記載の光学素子。

25 25. 前記レンズを記録媒体に対向配置される対物レンズとして用い、光ピックアップを構成する、請求の範囲第24項に記載の光学素子。

26. 前記透光性セラミックスからなる平板状基板と、前記平板状基体上に設けられた前記平板状基板と屈折率の異なる光学機能部とを有し、平板光学素子を構成する、請求の範囲第23項に記載の光学素子。

27. 前記光学機能部は、前記透光性セラミックスからなる平板状基板に対する屈折率を変化させるためのドーパントとして、チタン族、バナジウム族、鉄族、白金族、希土類からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含有している、請求の範囲第26項に記載の光学素子。

- 5 28. 前記透光性セラミックスからなる基板と、前記基板の屈折率より高い屈折率を有する光導波部とを有し、光の進行方向に対する前記光導波部の側面が、前記透光性セラミックスからなる基板により覆われ、光導波管を構成している、請求の範囲第23項に記載の光学素子。

- 10 29. 前記光導波部は、この光導波部内を進行する光の進行方向を変更するように形成されている、請求の範囲第28項に記載の光学素子。

30. 前記光導波部は、前記透光性セラミックスからなる基板に対する屈折率を変化させるためのドーパントとして、チタン族、バナジウム族、鉄族、白金族、希土類からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含有している、請求の範囲第28項または第29項に記載の光学素子。

- 15 31. 前記透光性セラミックスからなる基板と、前記基板上に設けられ、エレクトロルミネッセンスによる発光層を備えた発光部と、前記発光部を挟むように設けられた共通電極および走査電極とを有し、エレクトロルミネッセンス素子を構成する、請求の範囲第23項に記載の光学素子。

- 20 32. 前記発光層は母体材料としてアルカリ土類金属の硫化物を含む、請求の範囲第31項に記載の光学素子。

33. 前記透光性セラミックスからなる音響光学媒体部と、前記音響光学媒体部に隣接して設けられた圧電セラミックスからなる超音波振動子部とを有し、音響光学素子を構成する、請求の範囲第23項に記載の光学素子。

- 25 34. 前記超音波振動子部内に設けられ、前記圧電セラミックスに電気エネルギーを供給するための内部電極と、この内部電極に接続される外部電極を有する、請求の範囲第33項に記載の光学素子。

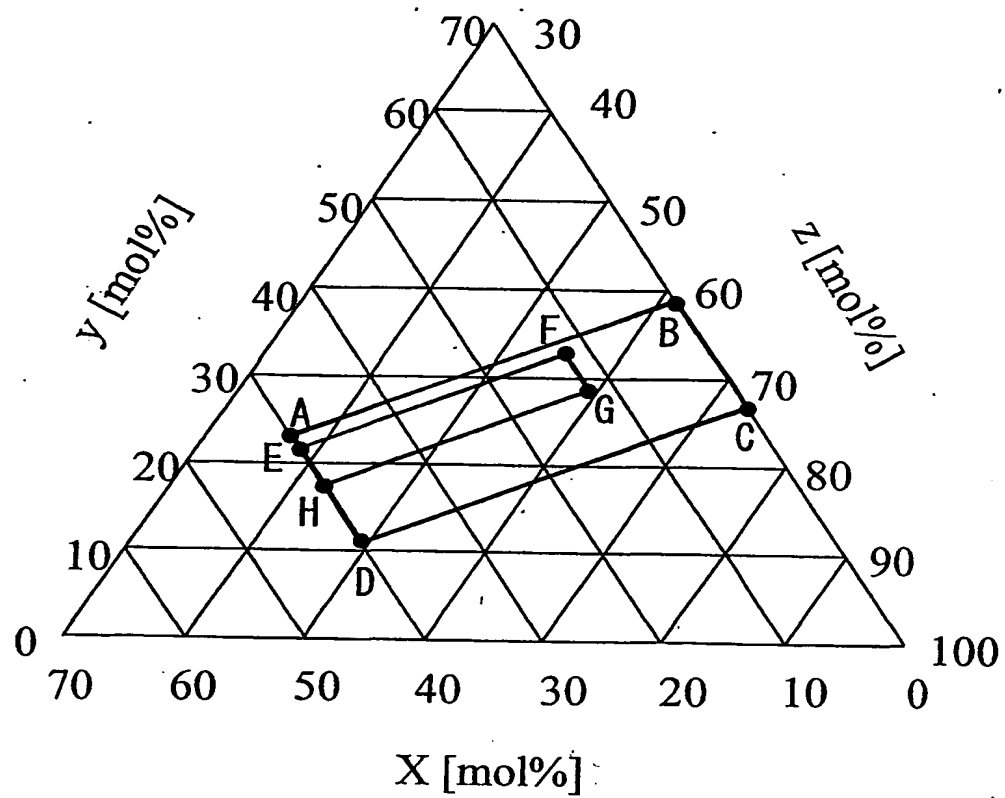
35. 前記音響光学媒体部と前記超音波振動子部は同時焼成により一体成形されている、請求の範囲第34項または第34項に記載の光学素子。

36. 前記透光性セラミックスからなる基材と、前記基材の長手方向の端部に設けら

れたレンズ部とを有し、ロッドレンズを構成する、請求の範囲第23項に記載の光学素子。

1/31

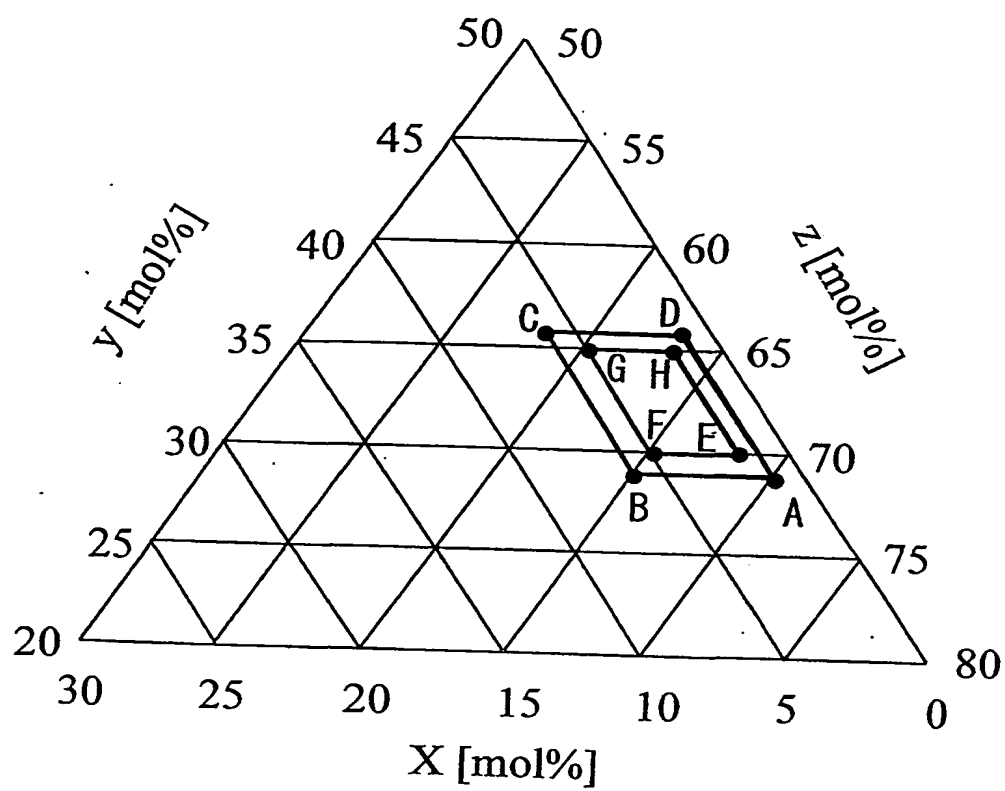
第1図





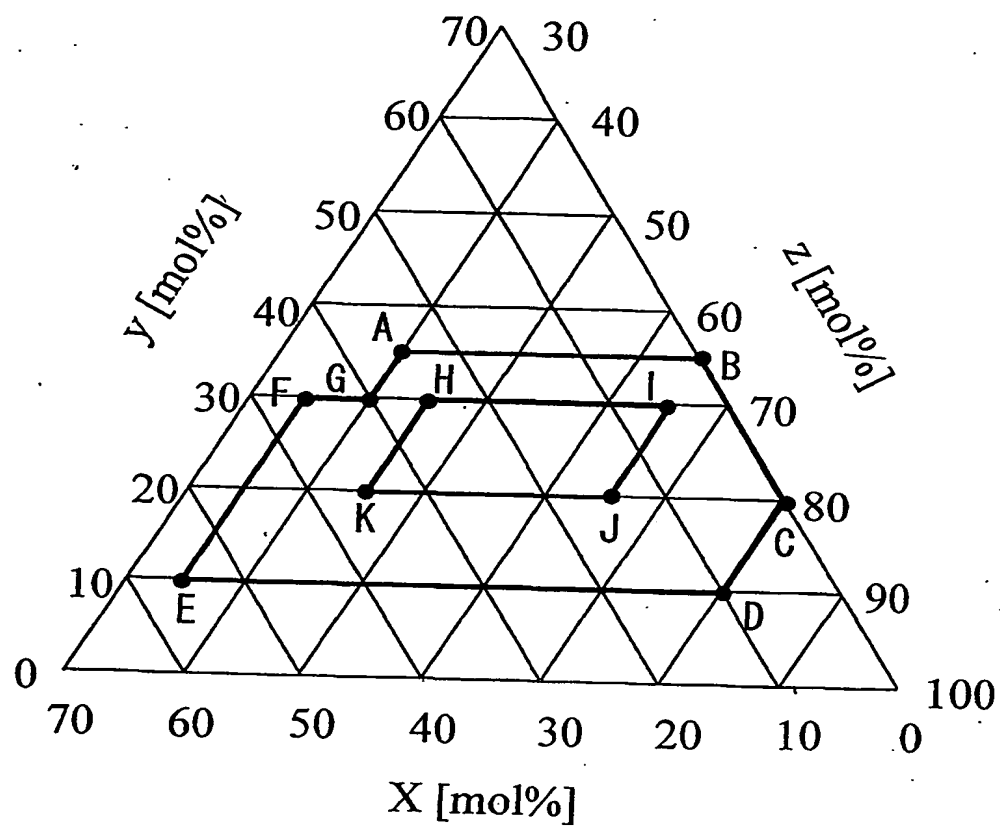
2/31

第2図



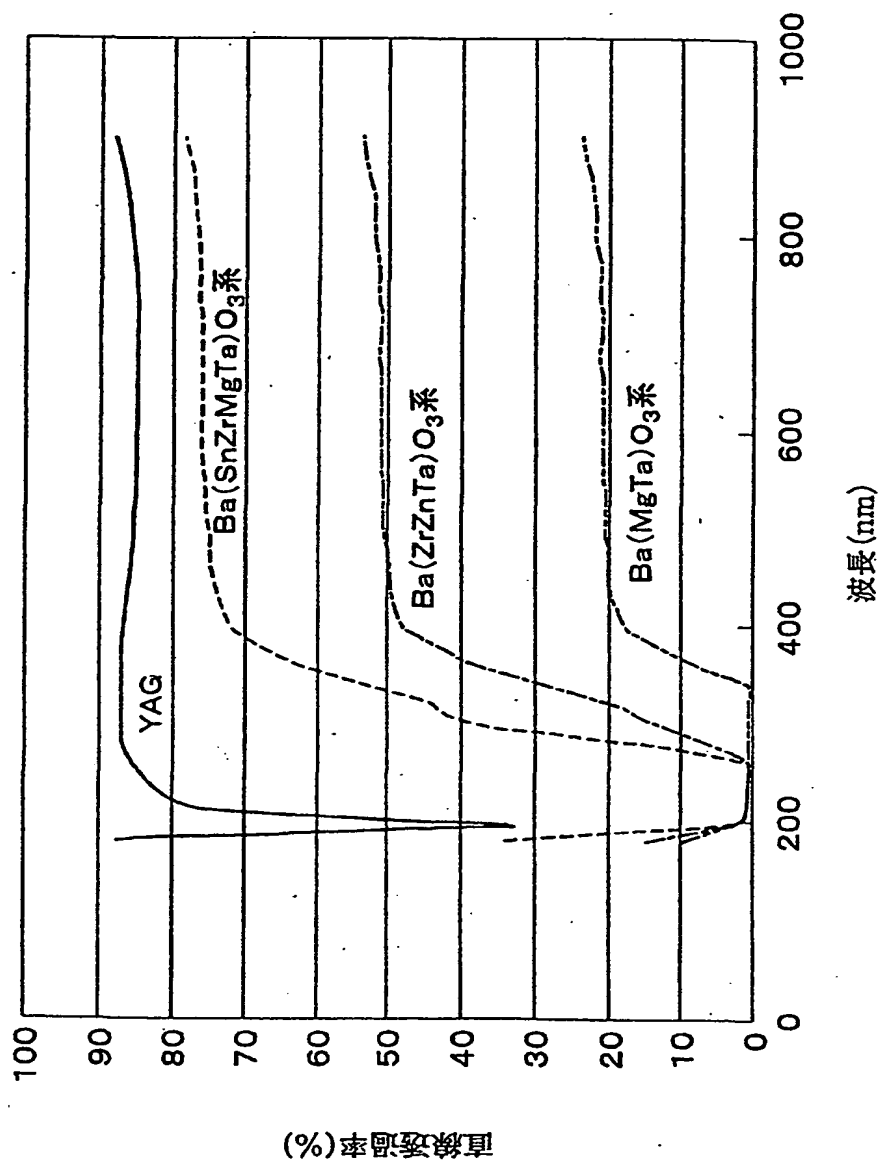
3/31

第3図



4/31

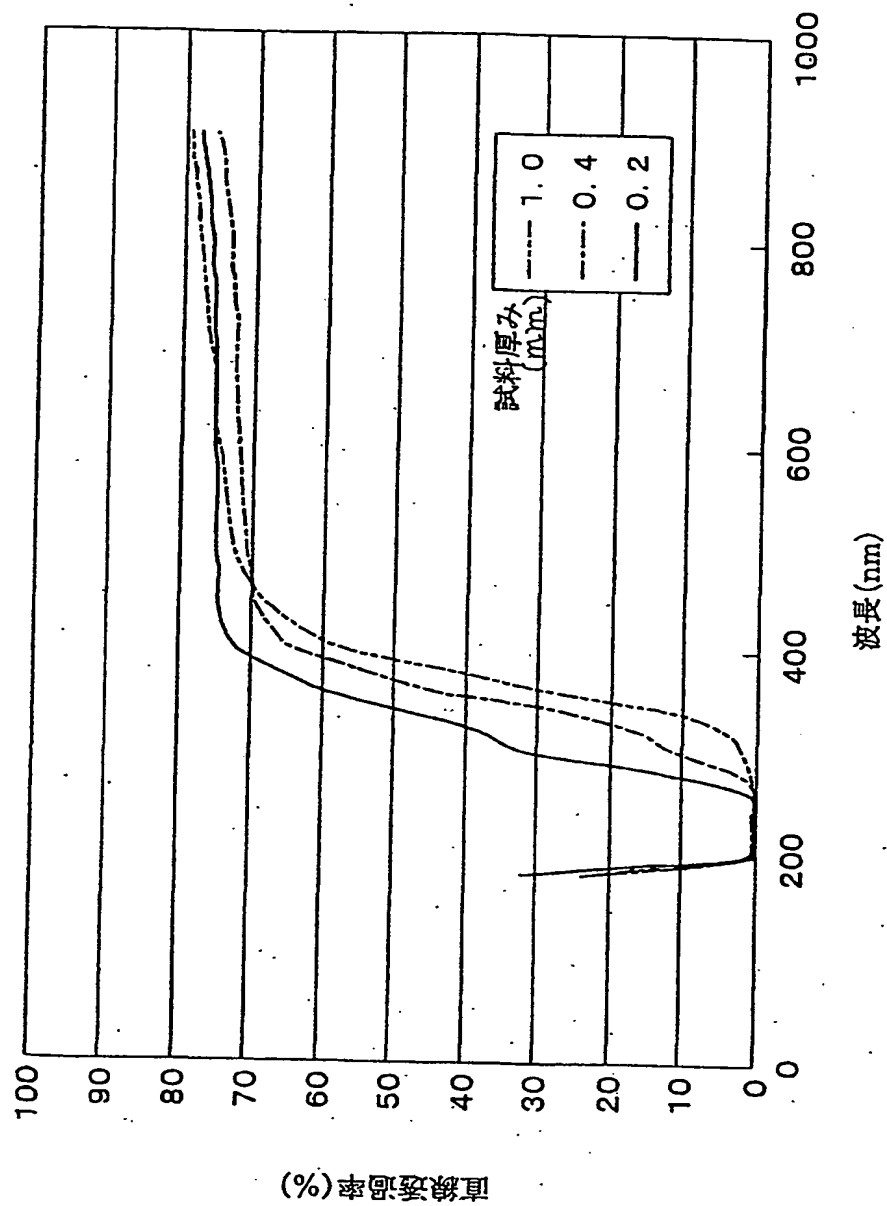
第4図



透過率の波長依存性 (厚み 0.4 mm)

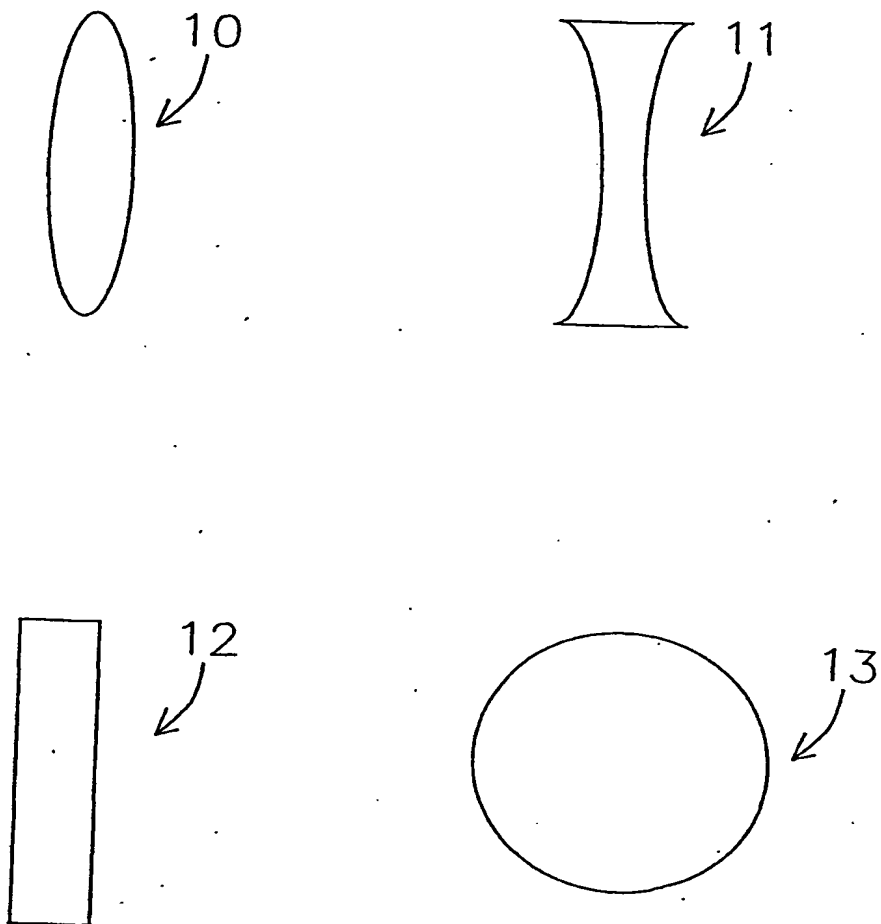
5/31

第5図



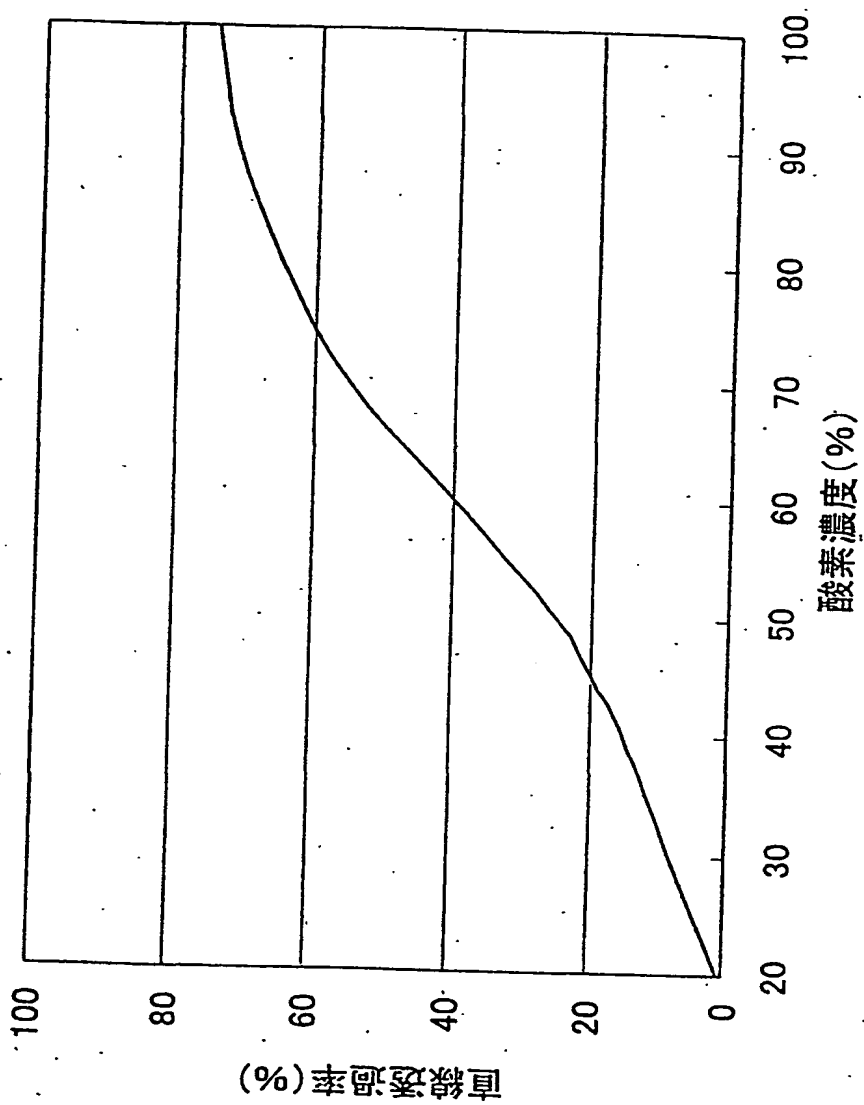
6/31

第6図



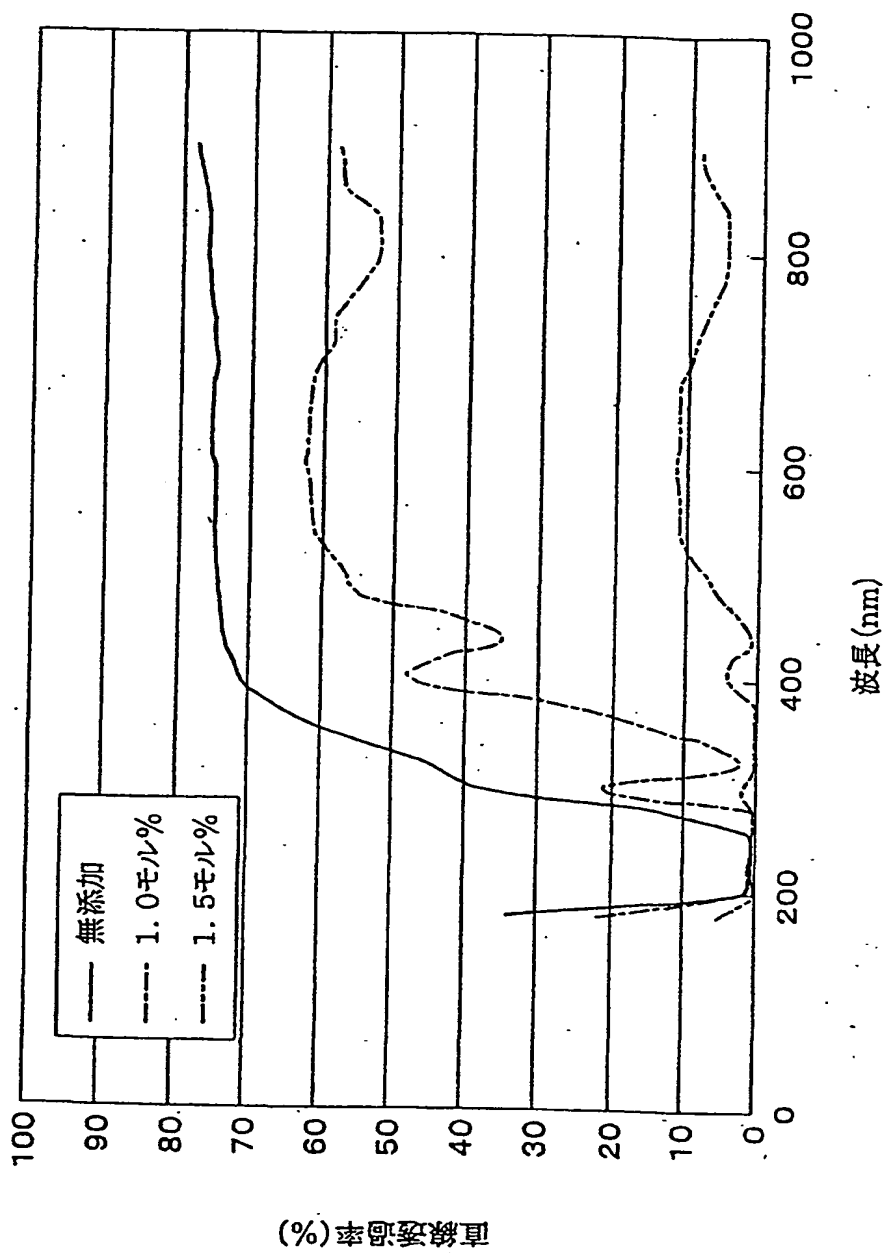
7/31

第7図



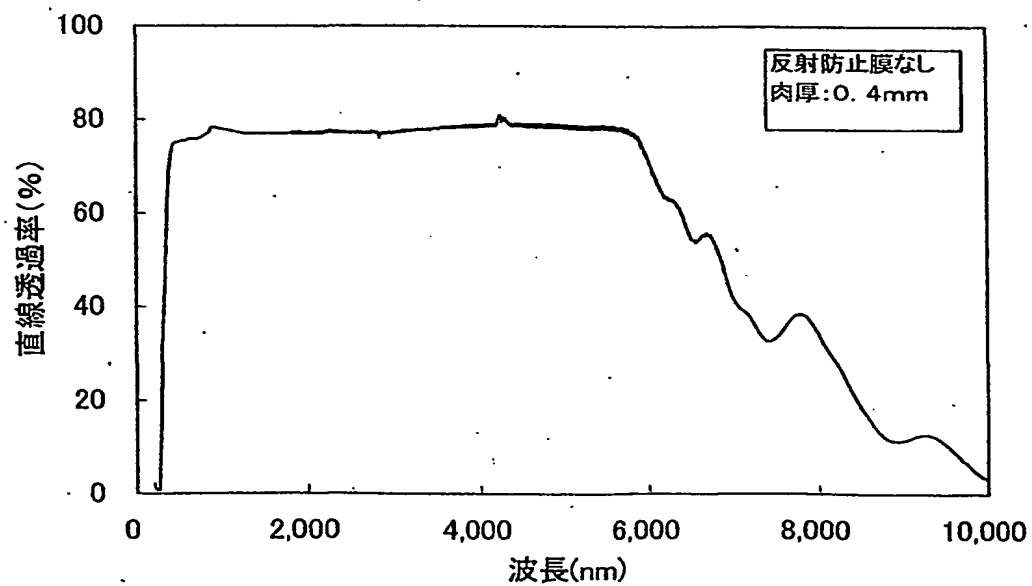
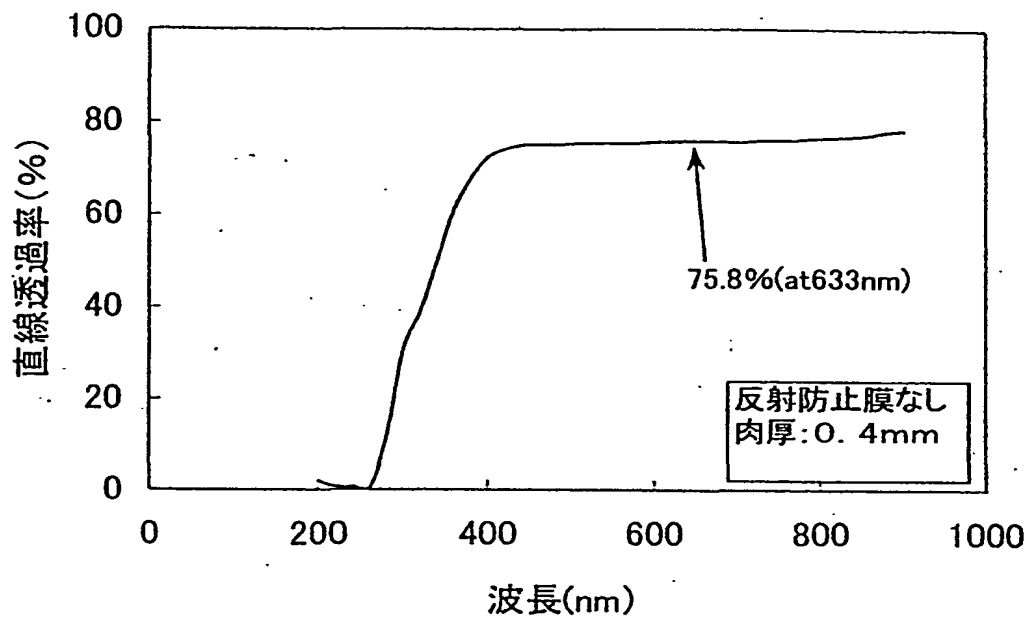
8/31

第8図



9/31

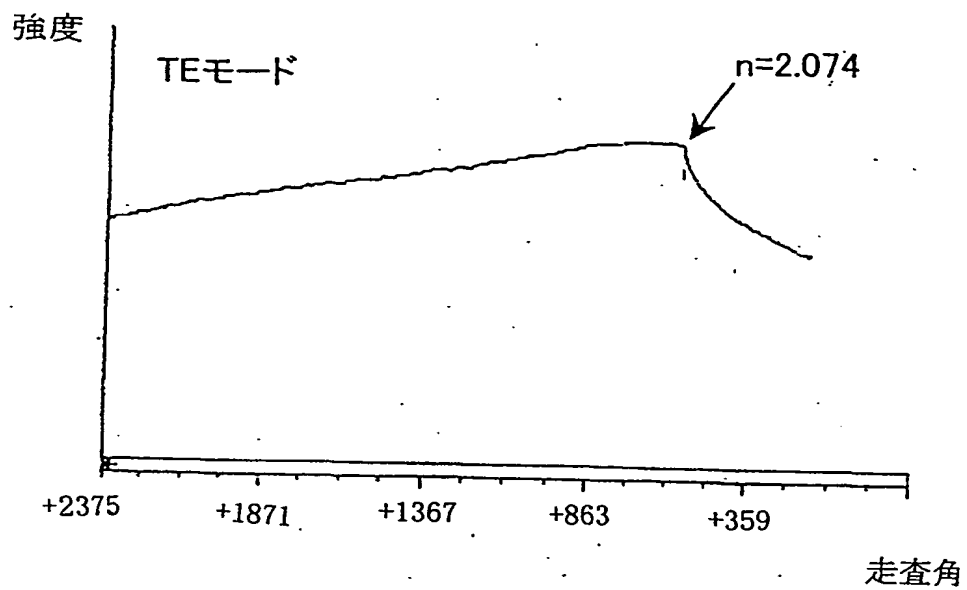
第9図





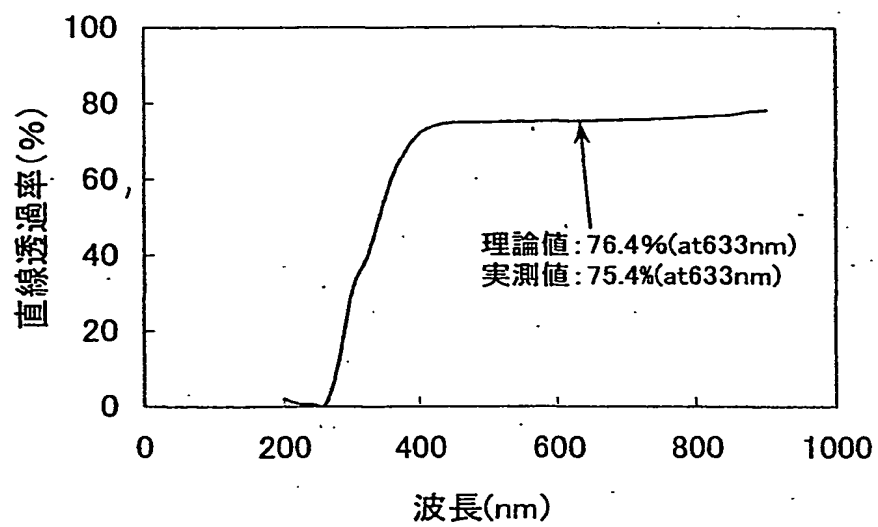
10/31

第10図



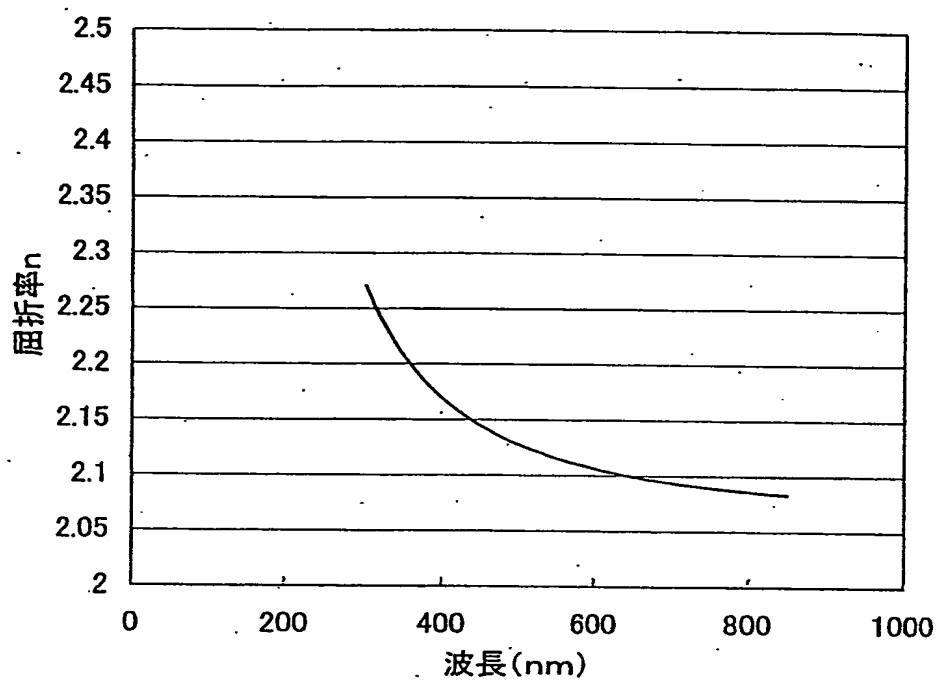
11/31

第11図



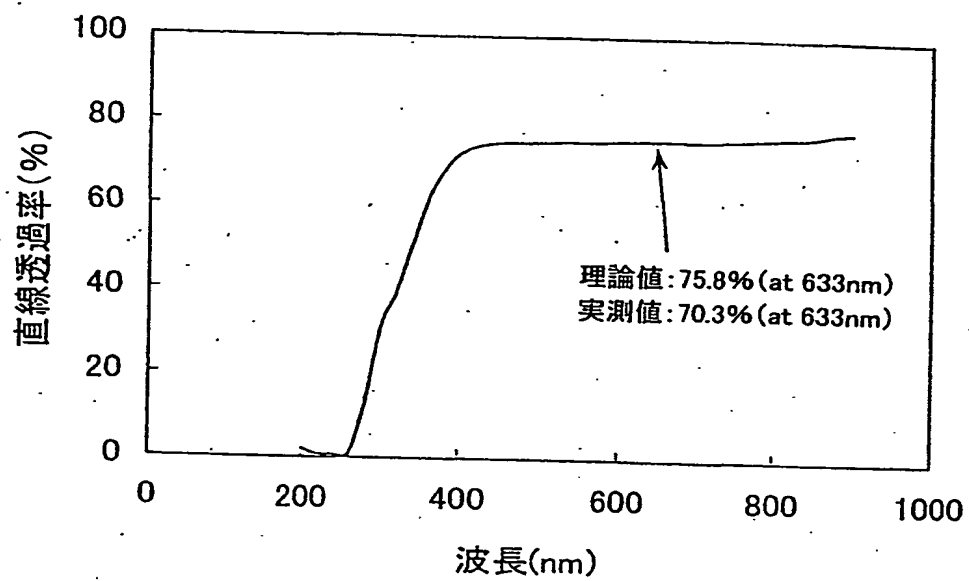
12/31

第12図



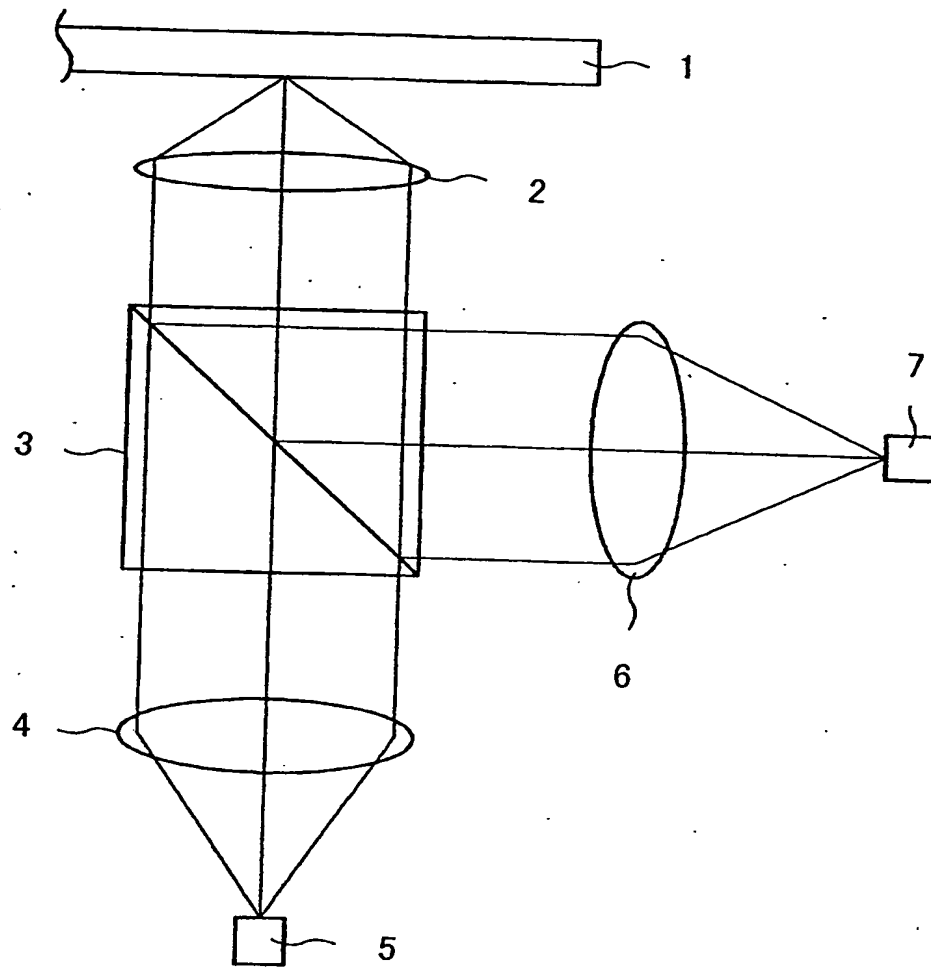
13/31

第13図



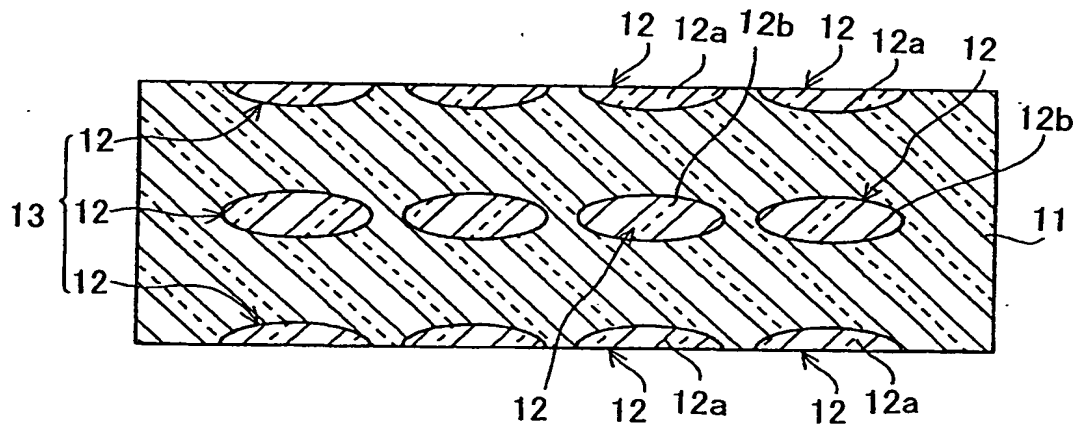
14/31

第14図

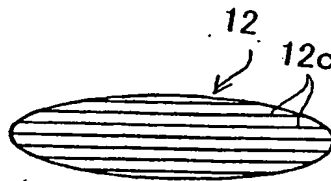


15/31

第 15A 図

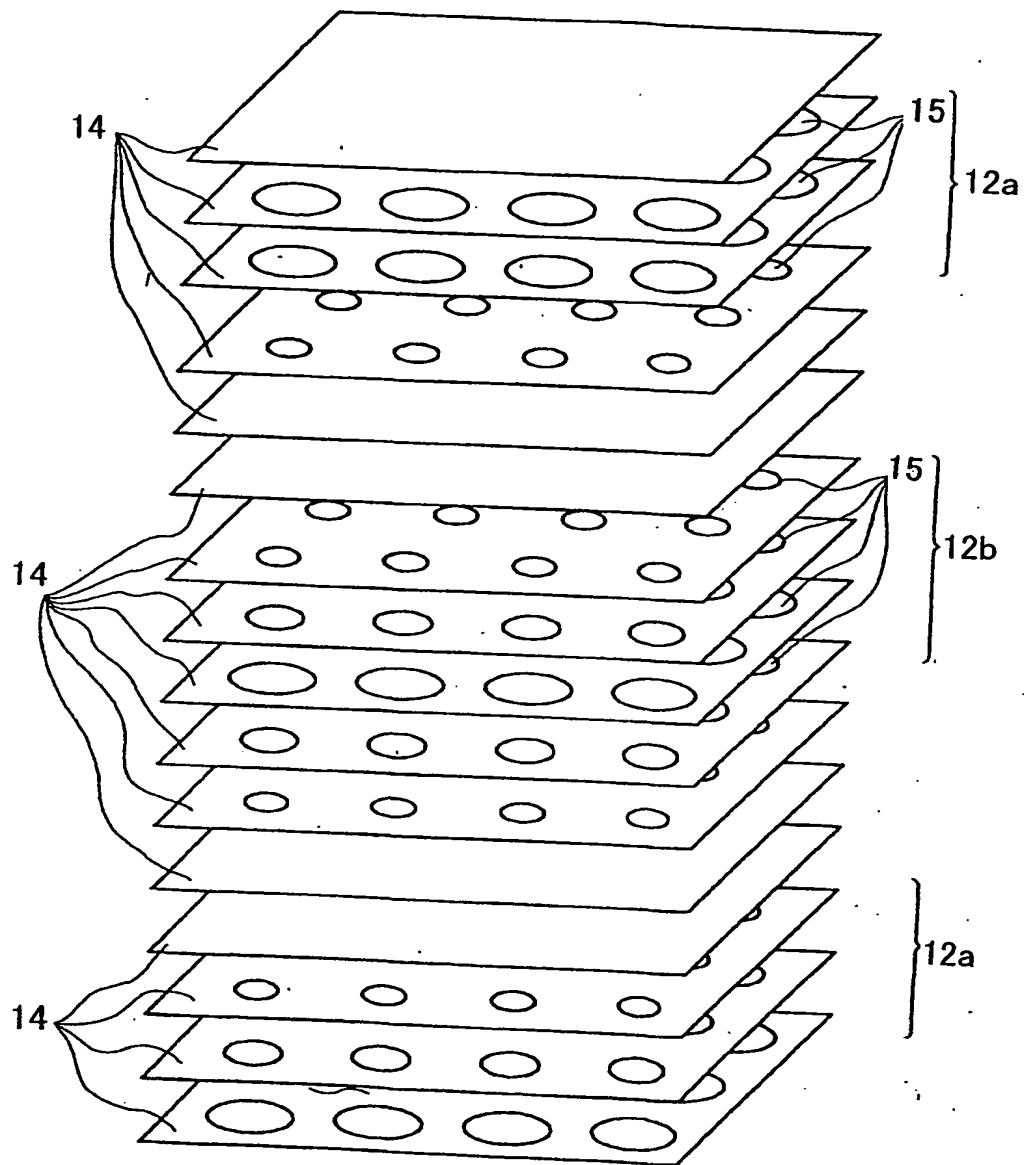


第 15B 図



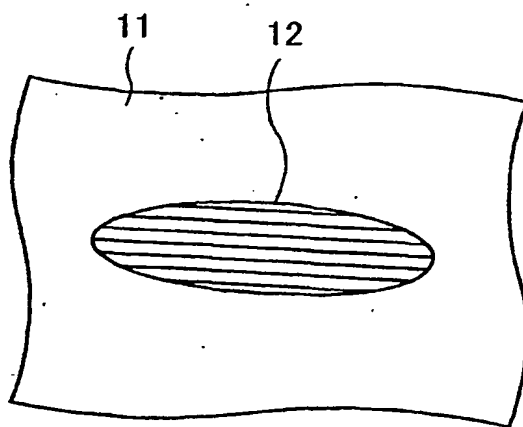
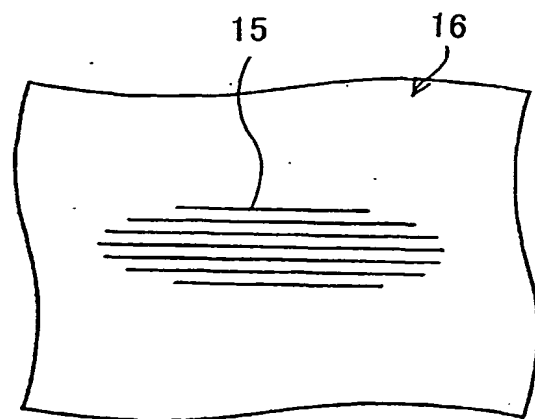
16/31

第16図



17/31

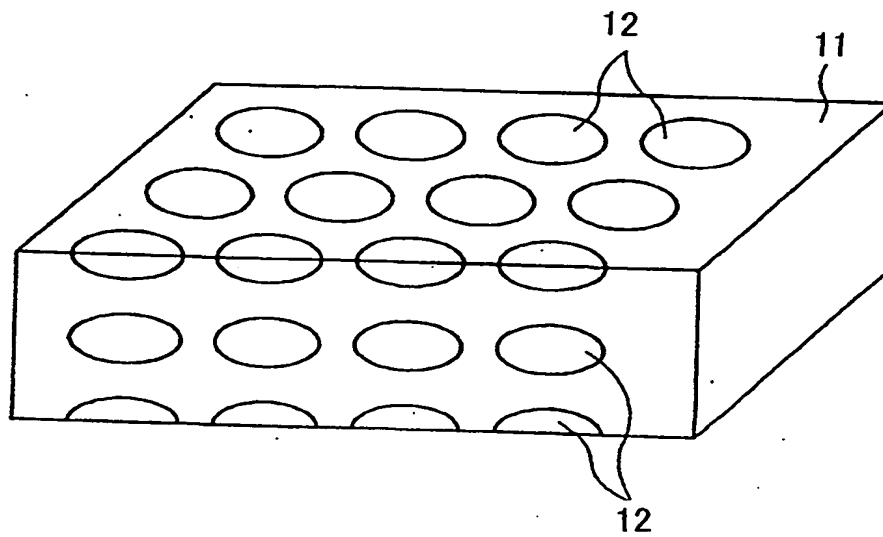
第17図





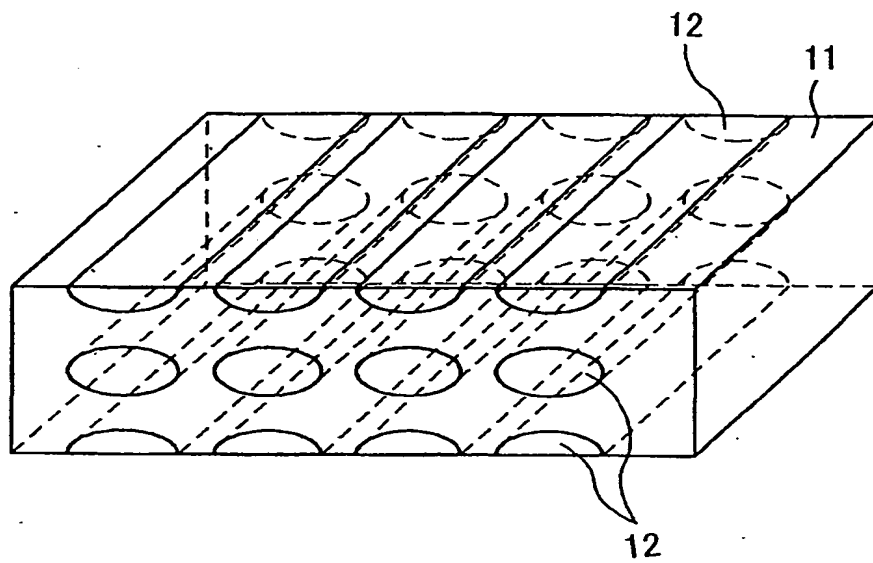
18/31

第18図



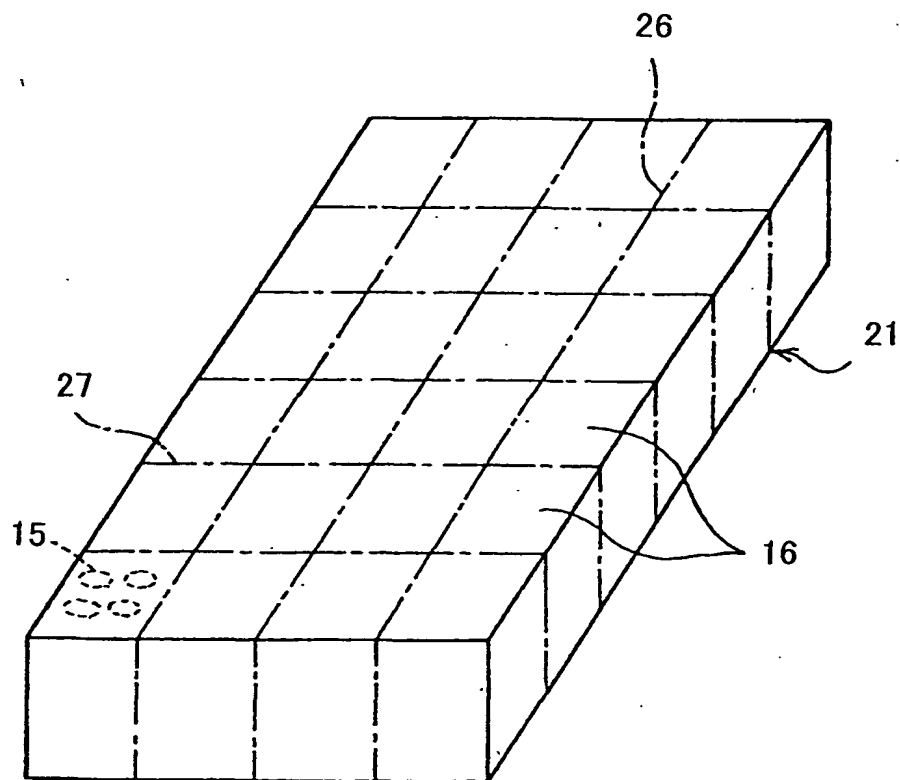
19/31

第19図



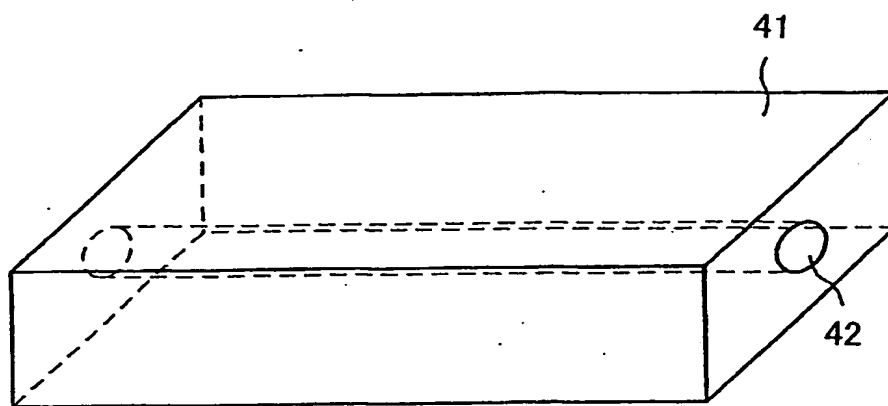
20/31

第20図



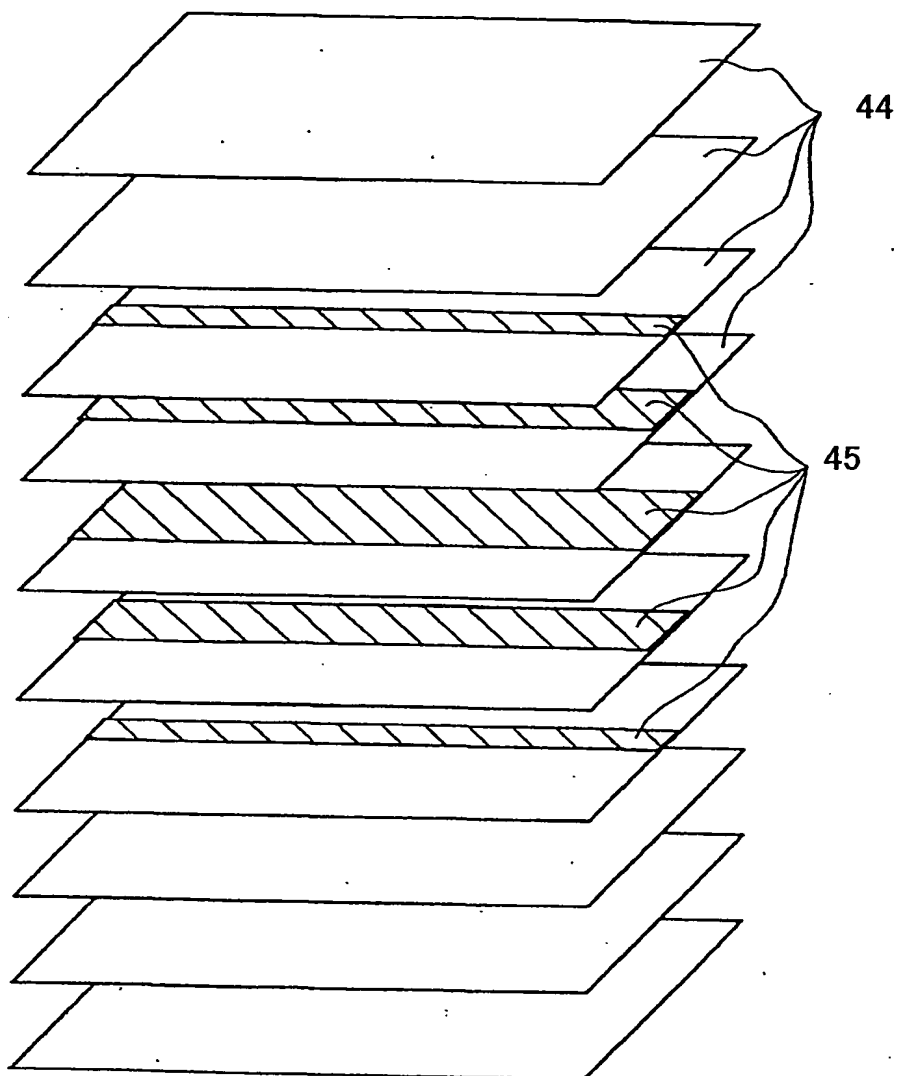
21/31

第21図



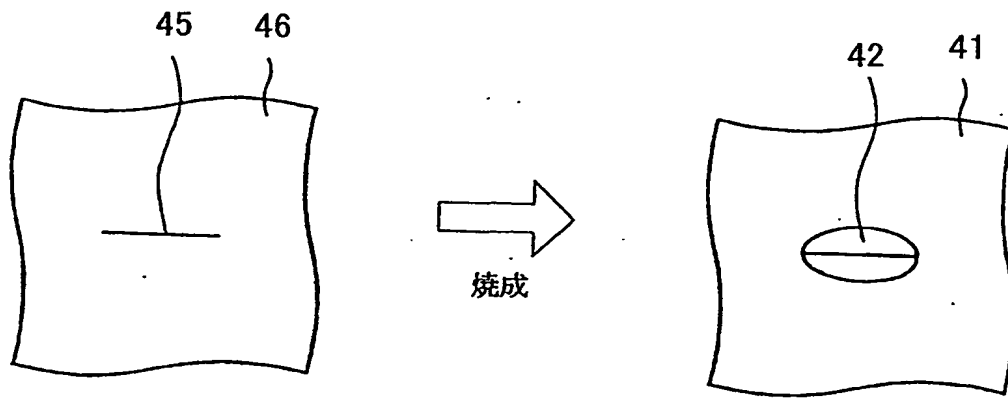
22/31

第22図

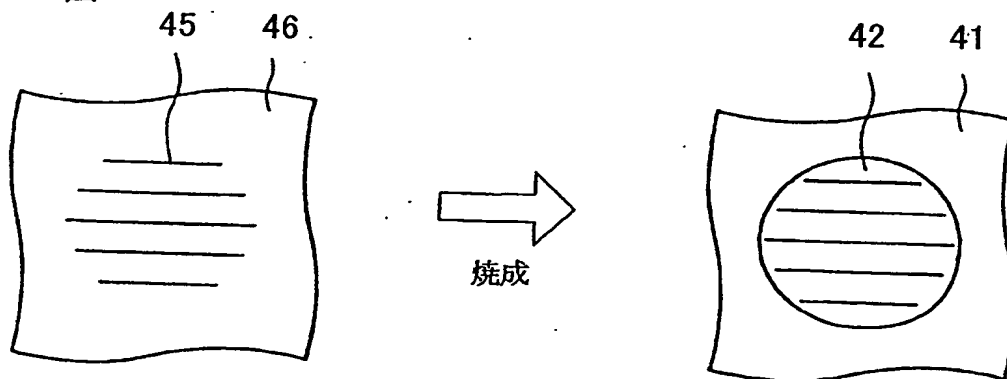


23/31

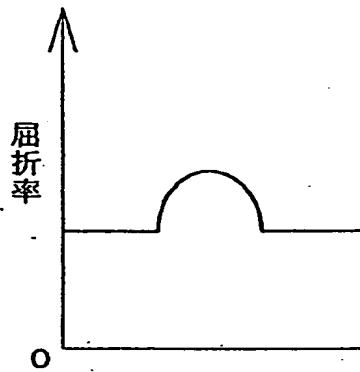
第 23A 図



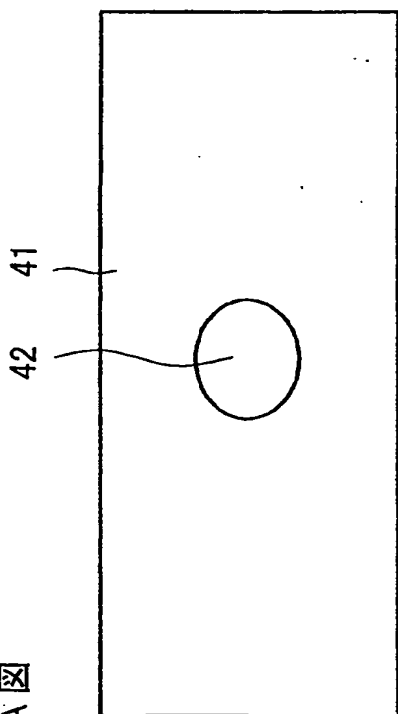
第 23B 図



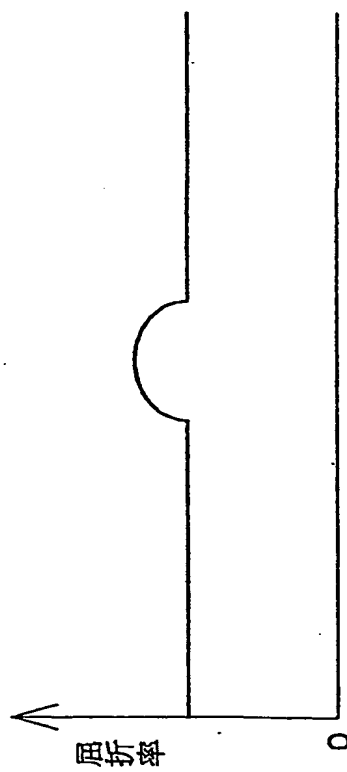
第 24B 图



第 24A 图

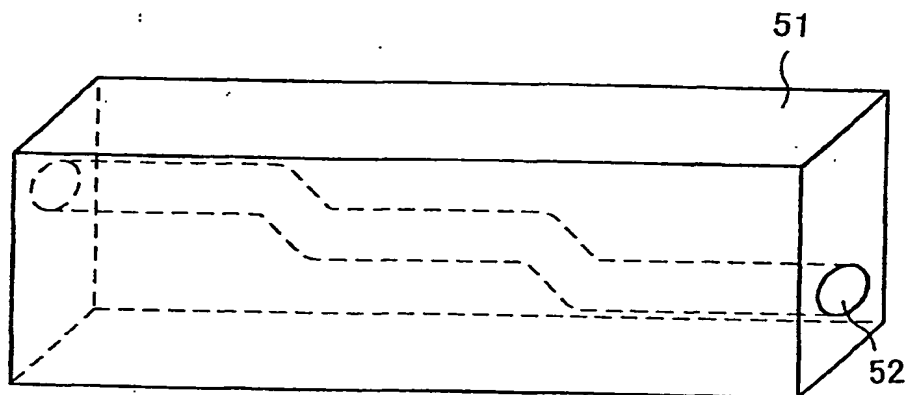


第 24C 图



25/31

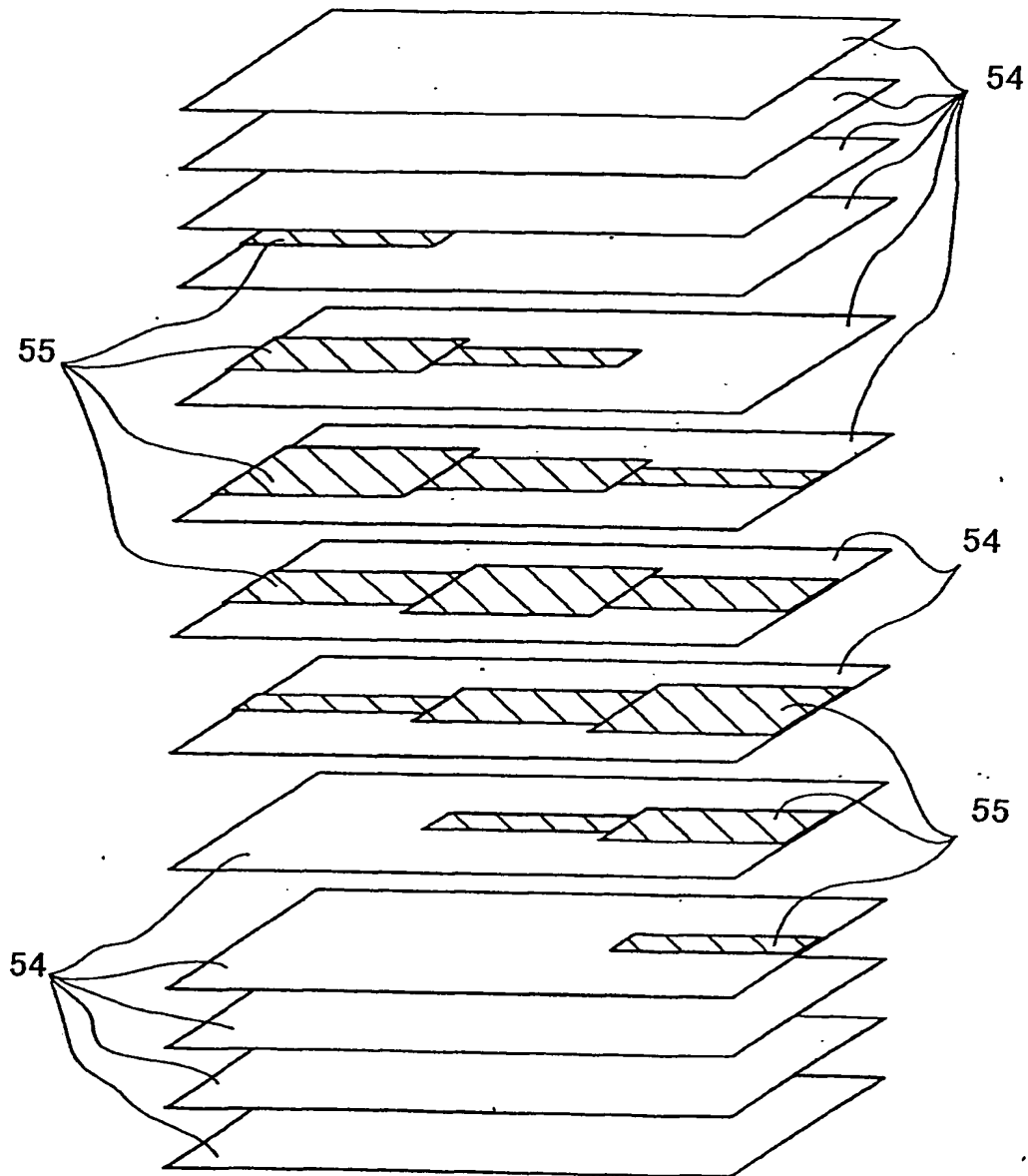
第25図





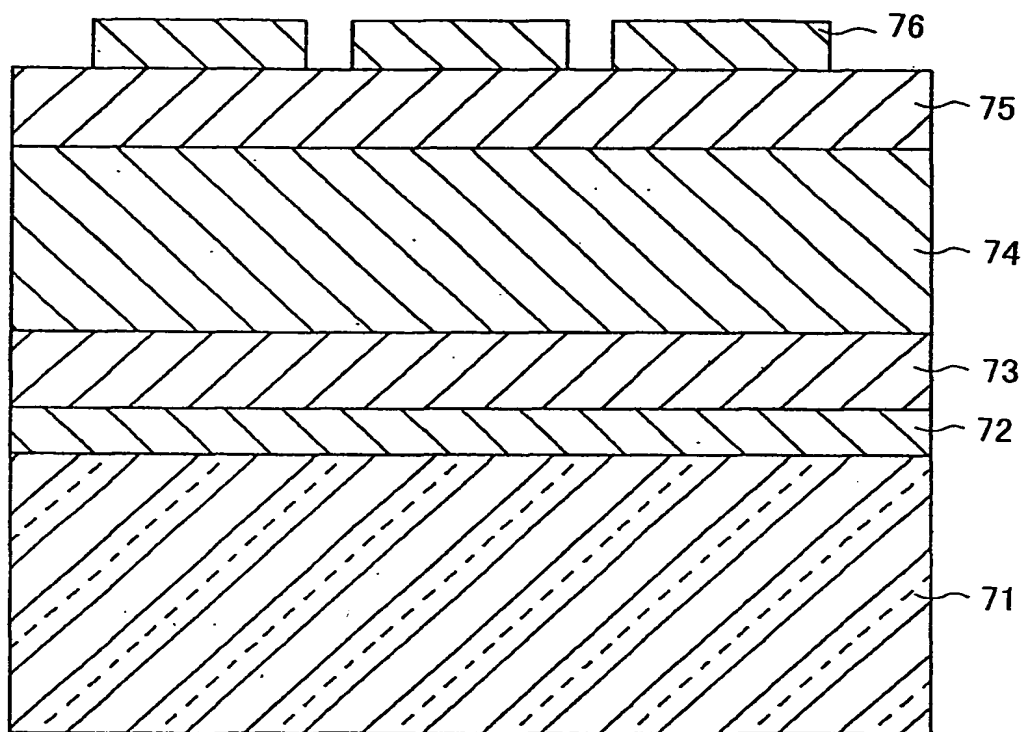
26/31

第26図



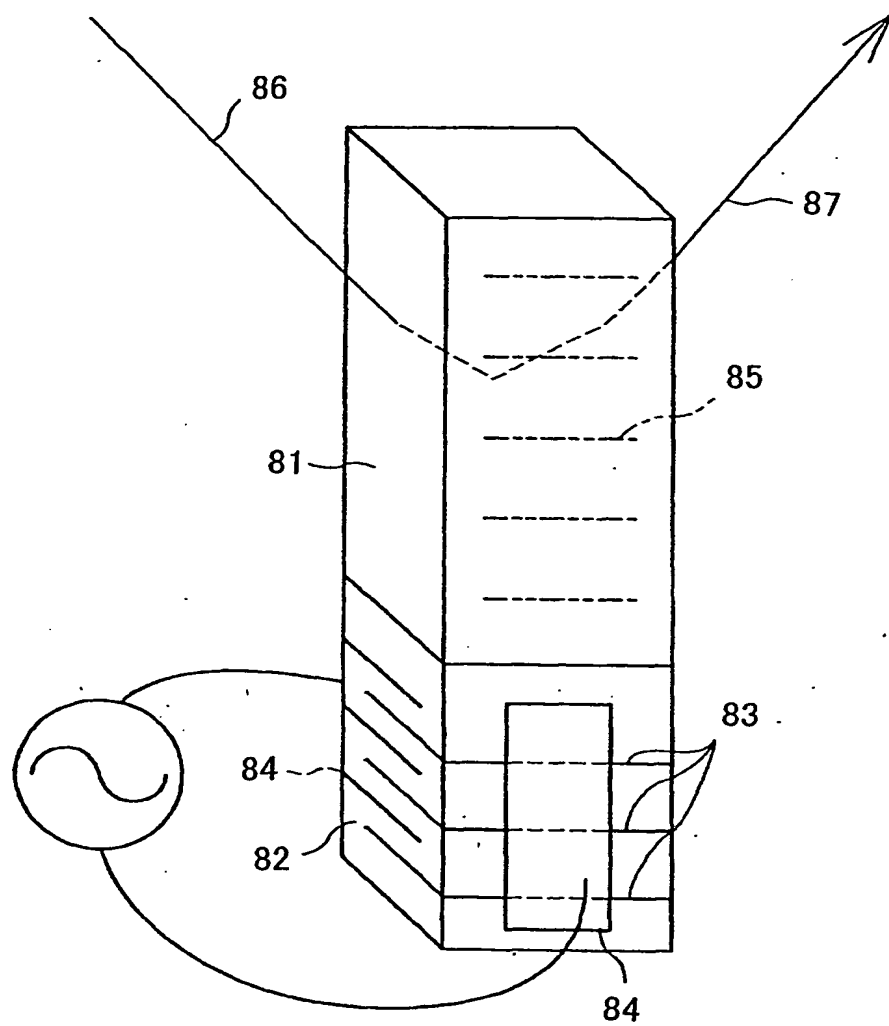
27/31

第27図



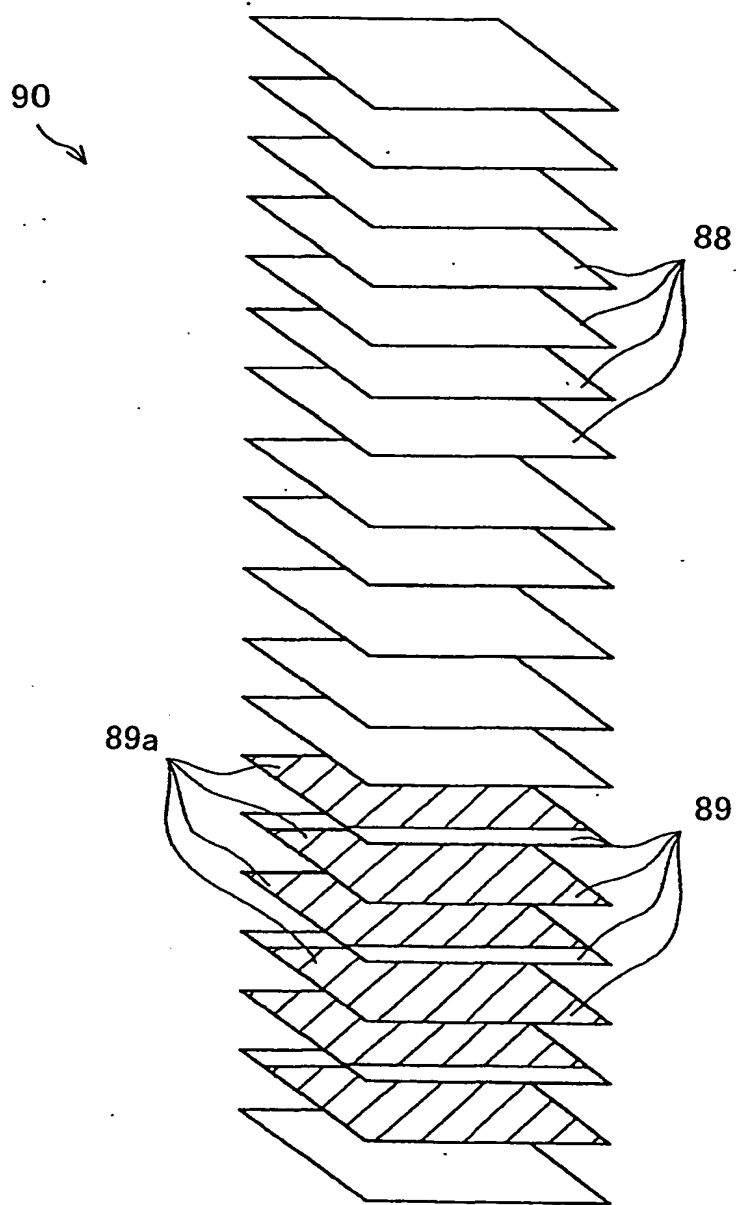
28/31

第28図



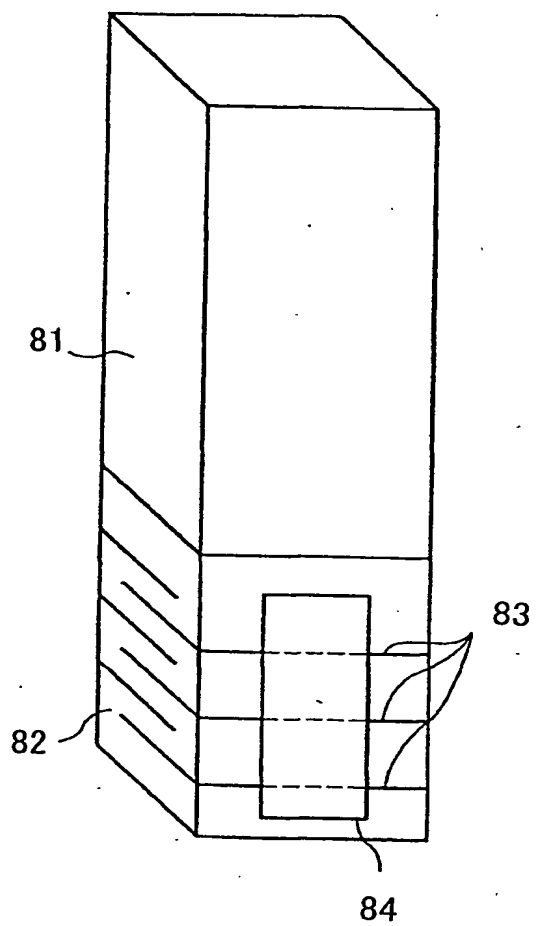
29/31

第29図



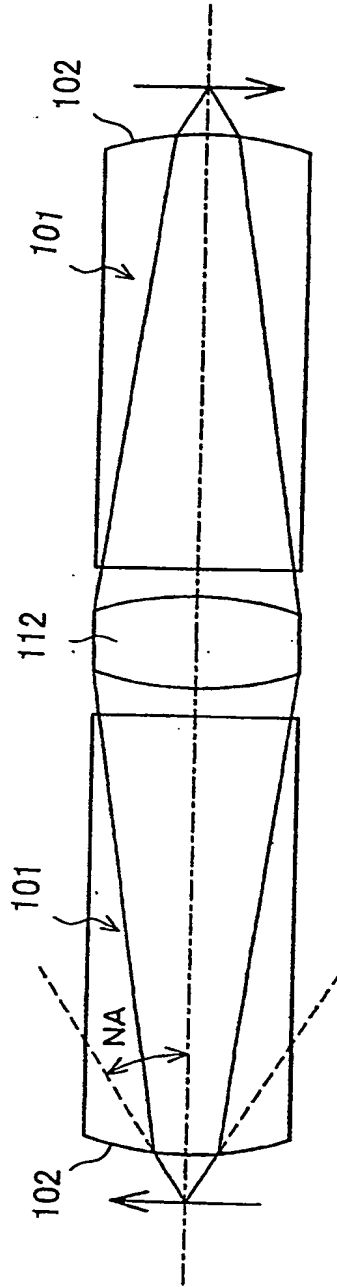
30/31

第30図



31/31

第31図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11096

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/00-35/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 53-092811, A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 15 August, 1978 (15.08.78), Claims (Family: none)	1-4, 7, 8, 11 12, 15-36 5, 6, 9, 10 13, 14
Y A	US, 4131479, A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 26 December, 1978 (26.12.78), Claims & JP 53-091919 A Claims	1-4, 7, 8, 11 12, 15-36 5, 6, 9, 10 13, 14
Y	JP, 49-037913, A (Owens-Illinois, Inc.), 09 February, 1974 (09.02.74), Claims (Family: none)	1-4, 7, 8, 11 12, 15-36
Y	JP, 7-082025, A (Kyocera Corp.), 28 March, 1995 (28.03.95), Claims (Family: none)	20-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 March, 2002 (01.03.02)

Date of mailing of the international search report  
12 March, 2002 (12.03.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11096

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-187461, A (Olympus Optical Co., Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.96), Claims (Family: none)	26,27
Y	JP, 2000-131658, A (Fujitsu Ltd.), 12 May, 2000 (12.05.00), Claims (Family: none)	28-30
Y	JP, 62-237694, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 October, 1987 (17.10.87), Claims (Family: none)	31,32
Y	JP, 2-098092, A (Ricoh Co., Ltd.), 10 April, 1990 (10.04.90), Claims (Family: none)	32
Y	JP, 2000-205941, A (Nikon Corp.), 28 July, 2000 (28.07.00), Claims (Family: none)	33-35
Y	JP, 11-167075, A (Olympus Winter & Ibe GmbH.), 22 June, 1999 (22.06.99), Claims (Family: none)	36



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C 04 B 35/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. C 04 B 35/00~35/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 53-092811 A (東京芝浦電気株式会社) 197 8. 08. 15クレーム (ファミリーなし)	1-4、7、8、1 1、12、15-36 5、6、9、1 0、13、14
Y A	US 4131479 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO., LTD) 1 978. 12. 26クレーム & JP 53-091919 Aクレ ーム	1-4、7、8、1 1、12、15-36 5、6、9、1 0、13、14
Y	JP 49-037913 A (オーエンスーイリノイ・インコーポ レーテッド) 1974. 02. 09クレーム (ファミリーなし)	1-4、7、8、1 1、12、15-36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01. 03. 02

国際調査報告の発送日 12.03.02

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
米田 健志



4T 8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 7-082025 A (京セラ株式会社) 1995. 03. 28クレーム (ファミリーなし)	20-22
Y	JP 8-187461 A (オリンパス光学工業株式会社) 19 96. 07. 23クレーム (ファミリーなし)	26、27
Y	JP 2000-131658 A (富士通株式会社) 2000. 05. 12クレーム (ファミリーなし)	28-30
Y	JP 62-237694 A (松下電器産業株式会社) 198 7. 10. 17クレーム (ファミリーなし)	31、32
Y	JP 2-098092 A (株式会社リコー) 1990. 04. 10クレーム (ファミリーなし)	32
Y	JP 2000-205941 A (株式会社ニコン) 2000. 07. 28クレーム (ファミリーなし)	33-35
Y	JP 11-167075 A (オリンパスビジュアル イメージング システムズ) 1999. 06. 22クレーム (ファミリーなし)	36